

0.1486 g Sbst.: 0.2674 g SO<sub>4</sub>Ba.

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>S. Ber. S 24.63. Gef. S 24.71.

Dimethyl-*R*-hexyl-sulfoniumjodid, C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>.S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.J. Wenn man Methyl-*R*-hexylsulfid [2.4 g] mit Jodmethyl [3 g] und Wasser [5 ccm] auf dem Wasserbade erhitzt, erhält man bald eine homogene Lösung von Sulfoniumjodid. Sie wurde bis zu beginnender Krystallisation eingeengt und dann im Exsiccator erkalten gelassen. Dabei schied sich allmählich das Additionsproduct in farblosen Krystallspießen ab, die bei 102° schmolzen, beim Stehen an der Luft rasch Feuchtigkeit anzogen, und zerflossen und sich äusserst leicht in Methyl- und Aethyl-Alkohol, dagegen nur schwer in Aether lösten. Zur Analyse wurden sie auf Thon abgepresst und durch Waschen mit Aether möglichst von öligen Verunreinigungen befreit.

0.1420 g Sbst.: 0.1228 g AgJ.

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>SJ. Ber. J 46.63. Gef. J 46.72.

Eine wässrige Lösung des Sulfoniumjodids setzte sich mit frisch-gefälltem Silberoxyd leicht unter Jodsilber-Bildung um. Das stark alkalisch reagirende Filtrat davon lieferte, eingeengt und im Exsiccator aufbewahrt, Dimethyl-*R*-hexylsulfoniumhydroxyd, C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>.S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.OH, in farblosen, ausserordentlich hygroskopischen Krystallen, deren Schmelzpunkt bei etwa 80° gefunden wurde. Durch Salzsäure wurde es in das ebenfalls sehr zerfliessliche Chlorid, C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>.S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.Cl [farblose Krystalle, Schmp. ca. 90°] übergeführt. Aus diesem wurde durch Platinchloridlösung das Chloroplatinat dargestellt, das aus heissem Wasser in hellziegelrothen Nadelchen [Schmp. 136°] sich abschied und den von der Formel [(C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>).S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> geforderten Platingehalt besass.

0.1583 g Sbst.: 0.0440 g Pt.:

C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>Pt. Ber. Pt 27.91. Gef. Pt 27.80.

## 65. M. Siegfried: Ueber die Abscheidung von Amidosäuren.

[Aus der chem. Abtheilung des physiol. Instituts Leipzig.]

(Eingegangen am 29. Januar 1906.)

Amidosäuren bilden in wässriger Lösung bei Gegenwart von Alkalien oder Erdalkalien mit Kohlensäure Salze von Carbaminosäuren<sup>1)</sup>. Die Schwerlöslichkeit solcher Erdalkalisalze in Wasser bezw. verdünntem Alkohol und die Möglichkeit, aus diesen Salzen leicht und glatt die Amidosäuren zu gewinnen, gestattet die Abscheidung von Amidosäuren, Peptonen, Albumosen und Eiweisskörpern ans ihren

<sup>1)</sup> M. Siegfried, Zeitschr. für physiol. Chem. 44, 85; 46, 401.

verdünnten wässrigen Lösungen, sowie aus den Lösungen ihrer Salze, und die Isolirung aschefreier Substanzen aus salzhaltigen Lösungen.

In Folge der verschiedenen Löslichkeit derselben Erdalkalisalze verschiedener Amidosäuren ist es möglich, Amidosäuren mit Hülfe der Carbamino-Reaction zu trennen.

#### Abscheidung von Glykocoll.

In die in Eiswasser gekühlte Lösung von 3.8 g Glykocoll in 357 ccm Barytwasser (entsprechend 1 L  $\frac{1}{10}$ -n. Barytlauge) wurde Kohlensäure bis zur Entfärbung von Phenolphthalein geleitet. Die zunächst klare Lösung trübte sich nach einiger Zeit und setzte bei 24-stündigem Stehen im Eisschranke (+ 4°) reichliche Mengen des carbaminessigsäuren Baryums, das ausschliesslich aus makroskopischen und mikroskopischen harten Prismen bestand, ab. Nach Absaugen, Waschen mit eiskaltem Wasser, Alkohol und Aether und Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum betrug dessen Menge 9.8 g.

0.2149 g Sbst. (bei 80—85° getr.): 0.1675 g BaCO<sub>3</sub>.

COO ba. NH. CH<sub>2</sub>. COO ba. Ber. Ba 54.00. Gef. Ba 54.25.

Die Ausbeute wird vermehrt, wenn nach Einleiten der Kohlensäure bis zur Entfärbung von Phenolphthalein nochmals Barytwasser bis zur stark alkalischen Reaction zugefügt und anstatt mit Wasser mit etwas barytalkalischem Wasser gewaschen wird.

3.8 g Glykocoll wurden in etwas Wasser und 10 ccm 25-procentiger Salzsäure gelöst; nach Neutralisation mit Barytwasser wurden 357 ccm Barytwasser von der oben angegebenen Concentration zugegeben, gekühlt, mit Kohlensäure neutralisirt, mit Barytwasser alkalisch gemacht, nach 1 Stunde abgesaugt, der Niederschlag mit eiskaltem, barytalkalischem Wasser chlorfrei gewaschen, mit Wasser und etwas Ammoniumcarbonat auf dem Wasserbade erwärmt. Das Filtrat vom Baryumcarbonat hinterliess beim Eindampfen reines, chlorfreies Glykocoll. Ausbeute 3.15 g.

0.1252 g Sbst.: 19.9 ccm N (18°, 755 mm).

Ber. N 18.70. Gef. N 18.52.

Durch Kochen mit anhydriischem Kupferoxydhydrat entstand das typische, in feinen Nadeln krystallisirende Kupfersalz.

Nach Trocknen über Schwefelsäure gaben:

0.2316 g Sbst.: 0.0795 g CuO.

(CH<sub>2</sub>.NH<sub>2</sub>.COO)<sub>2</sub>Cu + H<sub>2</sub>O. Ber. Cu 27.67. Gef. Cu 27.43.

Sowohl nach einmaligem als zweimaligem Umkrystallisiren des Glykocolls aus Wasser unter Zusatz von Alkohol wurde der Schmelzpunkt (corr.) 259.5—260.5° gefunden. Hierbei war ein von der Reichsanstalt u. a. bei 250° geprüfetes Thermometer, dessen Scala

bei 200° beginnt, verwendet und Thermometer mit Substanz in das schon auf 239° erwärmte Bad getaucht worden. Unter gleichen Umständen schmolz unter Zersetzung drei Mal aus Leitfähigkeitswasser unter Zusatz von etwas Alkohol umkrystallisiertes, als Ausgangsmaterial dienendes Glykocoll bei 255—256°. Die Mischung beider Präparate zu ungefähr gleichen Theilen schmolz bei 255°.

#### Abscheidung von Glycyl-glycin.

Das Chlorhydrat des Glycylglycins wurde nach E. Fischer und zwar durch Kochen des Glycinanhydrides mit rauchender Salzsäure bereitet. Auch hier bildet sich bei Gegenwart von Baryhydrat durch Kohlensäure ein Carbaminosalz, das aber viel leichter löslich als das entsprechende Salz des Glykocolls ist und daher erst durch Alkohol ausgeschieden wurde.

6 g Glycylglycinchlorhydrat wurden in 300 ccm Barytwasser gelöst, in Eiswasser gekühlt, Kohlensäure bis zur Entfärbung von Phenolphthalein eingeleitet, mit Barytwasser alkalisch gemacht; das Filtrat von etwas Baryumcarbonat — der Niederschlag enthielt keine organische Substanz — wurde mit dem gleichen Volumen eisgekühlten 99-procentigen Alkohols vermischt und nach 10 Minuten abgesaugt, mit der kalten Mischung von gleichen Theilen Alkohol und Wasser chlorfrei gewaschen, dann mit Alkohol und Aether getrocknet und über Schwefelsäure im Vacuum vom Aether befreit. Das frisch filtrirte Salz war klar in kaltem Wasser löslich und zersetzte sich beim Erwärmen dieser Lösung unter Abscheidung von Baryumcarbonat.

0.2384 g Sbst.: 0.1798 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Ba. Ber. Ba 44.11. Gef. Ba 44.39.

Durch Erwärmen des Baryumsalzes mit Wasser und etwas Ammoniumcarbonat auf dem Wasserbade, Filtriren und Eindampfen wurde ein durchweg krystallinischer Rückstand erhalten, der chlorfrei war. Durch Zusatz von Alkohol wurde aus seiner warmen, wässrigen Lösung das prächtig in glänzenden Blättchen krystallisirende Glycylglycin gewonnen.

0.1643 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 24.7 ccm  $\frac{n}{10}$  Säure.

Ber. N 21.21. Gef. N 21.05.

Die wässrige Lösung gab beim Kochen mit anhydrischem Kupferoxydhydrat die tiefblaue Lösung des Kupfersalzes. Die Krystalle zersetzten sich unter Schmelzen bei 235—236° corr., wenn das Thermometer mit Schmelzröhrchen bei 200° in das Schwefelsäurebad eingetaucht wurde. Den gleichen Schmelzpunkt gaben die bei einem anderen Versuche gewonnenen Krystalle. Ebenso zeigte Glycylglycin, das aus dem Chlorhydrate direct durch Eindampfen mit etwas über-

schüssigem Ammoniak, Lösen in warmem Wasser und Krystallisation mit Alkohol chlorfrei dargestellt war, unter gleichen Bedingungen den Schmp. 235—236.5° corr

Das in dem beschriebenen Versuche abgeschiedene Baryumsalz ist demnach nicht das Salz der von E. Fischer<sup>1)</sup> durch Verseifung des Carboxäthylglycylglycinesters dargestellten, beständigen Glycylglycincarbonsäure; ob das Salz dieser Säure neben der unbeständigen Carbonsäure bei der geschilderten Reaction entsteht, kann ich jetzt nicht angeben.

Mit Hilfe der Carbamino-Reaction wurden ferner Lysin aus dem Chlorhydrat, Albumosen aus Witte-Pepton und Pepsinpepton abgeschieden. So wurde aus der Lösung von 1.84 g mit der Eisenmethode dargestelltem Pepsinfibrinpeptons- $\alpha$  in 20 ccm Wasser und 150 ccm Barytwasser von der oben angegebenen Concentration durch Kohlensäure ohne Anwendung von Alkohol eine Fällung erhalten, aus der 1.29 g Pepton regeneriert wurden. Ob bei dieser Abscheidung von Peptonen, Albumosen und Eiweisskörpern diese verändert werden, etwa unter Bildung beständiger Carbaminsäuren, sollen erst weitere Untersuchungen feststellen.

#### Trennung des Glykocolls vom Alanin.

Das Baryumsalz der Alanincarbonsäure ist viel leichter löslich in Wasser, als das der Glykocollcarbonsäure. Daher gelingt eine Abscheidung von reinem Glykocoll aus einem Gemenge von Glykocoll und Alanin.

Die Mischung von je 35 ccm einer Normallösung von Glykocoll (= 2.625 g) und von *i*-Alanin und 400 ccm Barytwasser wurden in beschriebener Weise mit Kohlensäure behandelt. Aus dem ohne Zusatz von Alkohol ausgeschiedenen Niederschlage wurden 2.10 g reines Glykocoll erhalten. Nach Lösen in wenig Wasser und Auskrystallisiren durch Alkohol, bis ein weiterer Zusatz desselben keine Ausscheidung mehr bewirkte, wurde ein ganz gleichmässig in den Formen des Glykocolls krystallisirendes Krystallmehl erhalten, das unter dem Mikroskope keine Alaninkrystalle erkennen liess. Es schmolz unter Zersetzung bei 257—258°.

0.1429 g Sbst.: 18.8 ccm  $n_{10}^{\circ}$ -Säure.

$\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$ . Ber. N 18.70. Gef. N 18.42.

Ich bin damit beschäftigt, die beschriebene Reaction auf ihre Anwendbarkeit zur Abscheidung und Trennung anderer amphoterer Amido-

<sup>1)</sup> E. Fischer, diese Berichte 35, 1097 [1902].

körper zu prüfen; namentlich bei der Isolirung von Peptonen und anderen intermediären Spaltungsproducten der Proteinkörper verspricht sie, gute Dienste zu leisten. Ferner ist damit begonnen worden, mit Hilfe der Carbaminoreaction Proteinabkömmlinge aus dem Harn zu isoliren.

---

66. A. Ulander und B. Tollens: Untersuchungen über die Kohlenhydrate der Flechten<sup>1)</sup>.

[Mitgetheilt von B. Tollens.]  
(Eingegangen am 16. Januar 1906.)

I. Allgemeines<sup>2)</sup>.

Ueber die Bestandtheile der Flechten, d. h. der symbiontischen Combinationen von Pilzhypphen mit Algen, ist seit lange vielfach gearbeitet worden, doch sind, wenigstens in der neueren Zeit, (s. Zopf, Hesse u. A.) mehr die in geringer Menge vorhandenen sog. »Flechtesäuren« berücksichtigt worden als die Kohlenhydrate der Flechten, welche die Hauptmenge der Substanz der Flechten ausmachen.

Von den Untersuchungen über die Kohlenhydrate der Flechten sind die älteren von Rochleder und Held sowie von Knop und Schnedermann über das »isländische Moos«, *Cetraria islandica*, und das »Rennthiermoos«, *Cladonia rangiferina*, ferner besonders die Arbeiten von Hönig und Schubert über das Lichenin aus dem »isländischen Moos« und diejenigen von Stüde über das Everninin aus der Flechte *Evernia prunastri* hervorzuheben.

In neuerer Zeit ist von Escombe<sup>3)</sup> eine grössere Arbeit über die »Chemie der Membranen der Flechten und Pilze« erschienen, und ganz vor kurzem (Juli 1905) und nach Beendigung dieser Arbeit hat Karl Müller<sup>4)</sup> eine ausgedehnte Untersuchung über »die chemische Zusammensetzung der Zellmembranen bei verschiedenen Kryptogamen« veröffentlicht, in welcher die Kohlenhydrate auch der drei oben genannten Flechten näher berücksichtigt sind.

---

1) Auszug aus der Inaugural.-Dissertation von Dr. A. Ulander, Göttingen 1905, und einer ausführlicheren Abhandlung in der Zeitschrift d. Ver. d. deutsch. Zuckerindustrie.

2) Die Citate dieser Arbeiten findet man in der Dissertation sowie in der ausführlicheren Abhandlung.

3) Zeitschr. f. physiol. Chem. 22, 283 [1896]

4) Zeitschrift f. physiol. Chem. 45, 264 [1905].