

erhält daraus die Benzoylverbindung des Mercaptans in großen, gelben Nadeln, die nach mehrfachem Umkrystallisieren den Schmp. 213° zeigen. Vorversuche, dieses Reaktionsprodukt in Mercaptan und Benzoesäure zu spalten, waren von Erfolg begleitet.

$C_{17}H_{11}NSO_3$ (309). Ber. C 66.01, H 3.56, N 8.69, S 10.35.
Gef. » 66.27, » 4.17, » 8.90, » 10.48.

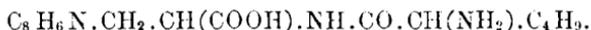
An dieser Stelle möchten wir nicht versäumen, der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen für die freundliche Unterstützung, die sie uns durch Lieferung von Toluidinsulfosäuren als Ausgangsmaterial für unsere Untersuchungen zuteil werden ließ, unseren verbindlichen Dank auszusprechen.

626. Hans Fischer: *d*-Leucyl-*l*-tryptophan.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. November 1909.)

Von Abderhalden und Kempe¹⁾ sind eine Reihe von Tryptophan-Peptiden nach den von E. Fischer ausgearbeiteten Methoden dargestellt worden. Da ich zufällig in den Besitz von Formyl-*l*-leucin kam, so wurde dies verwertet zur Darstellung des noch unbekanntes *d*-Leucyl-*l*-tryptophans,



Formyl-*l*-leucin, das aus dem Racemkörper durch Spaltung mit Brucin bereitet war, wurde in die *l*-Brom-isocaproensäure²⁾ übergeführt und diese durch Phosphorpentachlorid in das Säurechlorid verwandelt. Die spezifische Drehung der verwendeten Bromisocaproensäure war -39.38° .

Weiterhin habe ich nach der Vorschrift von E. Abderhalden und M. Kempe³⁾ gearbeitet unter Anwendung von 3 g Tryptophan und 6 g Brom-isocapronylchlorid. Beim Ansäuern fiel der Bromkörper harzig aus. Alle Versuche, ihn zum Krystallisieren zu bringen, schlugen fehl. Er wurde daher in Äther gelöst, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther nach Filtration wieder verjagt. Der Bromkörper bleibt wieder als Öl zurück; ebenso fiel er aus der eingedampften ätherischen Lösung durch Petroläther aus. Da die Ausgangsmaterialien ganz rein waren, so wurde das wenig gefärbte Öl direkt in 50 ccm 25-prozentigem Ammoniak gelöst und die Lösung 3 Tage

¹⁾ Diese Berichte **40**, 2738 [1907].

²⁾ E. Fischer, diese Berichte **39**, 2929 [1906]. ³⁾ l. c.

bei 37° aufbewahrt. Als dann die von einer geringfügigen Ausscheidung abfiltrierte Flüssigkeit im Vakuum verdampft wurde, schied sich das Dipeptid in Nadeln ab. Es wurde abgesaugt, mit sehr wenig Wasser gewaschen, dann in wenig warmem Wasser gelöst und schließlich mit viel Alkohol versetzt und Äther bis zur beginnenden Trübung zugegeben. Beim Stehen im Eisschrank schieden sich kurze verfilzte Nadeln ab. Das Dipeptid zeigt keine Biuretreaktion und schmeckt süß. Durch Phosphorwolframsäure wird es aus saurer Lösung gefällt. Es ist in heißem Wasser leicht, in kaltem Wasser etwas schwerer und in Alkohol recht schwer löslich. Löst man es in warmer verdünnter Schwefelsäure, so krystallisiert beim Erkalten das schwefelsaure Salz in rechteckigen Platten aus. Bromwasser erzeugt nicht die für freies Tryptophan charakteristische Färbung, jedoch scheidet sich ein anscheinend krystallinischer Körper bei längerem Stehen in ziemlich großer Menge ab. Quecksilbersulfat in der von Hopkins angegebenen Konzentration erzeugt einen im Überschuß des Reagens leicht löslichen Niederschlag. Pankreatin (Rhenania) bewirkt schwache Spaltung, zerhackte Leber in der gleichen Zeit starke Spaltung, welche durch die Violettfärbung mit Bromwasser nachgewiesen wurde. Zur Analyse war bei 65° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1472 g Subst.: 0.5456 g CO₂, 0.0983 g H₂O. — 0.1514 g Subst.: 17.7 ccm N (23°, 751 mm).

C₁₇H₂₃N₃O₃ (317.2). Ber. C 64.31, H 7.31, N 13.25.

Gef. » 64.03, » 7.47, » 13.32.

Die Drehung wurde mikropolarimetrisch bestimmt¹⁾. 0.0188 g Subst. wurden in *n*-Salzsäure gelöst. Gesamtgewicht der Lösung 0.4452 g. Spez. Gew. 1.03. Drehung im 1/2-dm-Rohr bei Natriumlicht und 20° 1.50° nach links. Mithin $[\alpha]_D^{20} = -68.97^\circ$.

Die Substanz schmilzt bei 189° korr., jedoch tritt sofort wieder Krystallisation in der geschmolzenen Masse ein, und der Schmelzpunkt dieser Krystalle liegt dann unscharf bei 225—230°. Der nächstliegende Gedanke war der, daß der Körper in das Diketopiperazin übergegangen sei. Dies ist aber nicht der Fall, da man die gleiche Substanz mit dem höheren Schmelzpunkt auch durch bloßes Umkrystallisieren aus Wasser, Alkohol und Äther in zentimeterlangen, derben Nadeln erhalten kann. Sie färben sich gegen 230° braun und schmelzen unscharf gegen 243° nach vorhergegangener Sinterung. Die Eigenschaften sind im wesentlichen die gleichen wie bei dem oben beschriebenen Körper, nur ist die Löslichkeit in Wasser bedeutend geringer. Die Elementaranalyse ergab:

¹⁾ E. Fischer, Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. 1908, 542.

0.1278 g Sbst.: 0.3000 g CO₂, 0.0855 g H₂O.

C₁₇H₂₃O₃N₃ (317.2). Ber. C 64.31, H 7.31.

Gef. » 64.02, » 7.48.

Die Substanz hat also die gleiche Zusammensetzung wie das niedriger schmelzende Dipeptid.

0.0280 g Sbst. wurden in *n*-Salzsäure gelöst. Gesamtgewicht der Lösung 0.3647 g. Spez. Gew. 1.03. Drehung im 1/2-dm-Rohr bei Natriumlicht und 20° 2.88° nach links. Mithin $[\alpha]_D^{20} = -72.84^\circ$.

Die nochmals umkrystallisierte Substanz ergab $[\alpha]_D^{20} = -73.27^\circ$.

Die Drehung des bei 189° schmelzender Körpers ist um 4° geringer, und es war daher auch möglich, daß eine Verunreinigung mit *l*-Leucyl-tryptophan daran schuld sei. Dieses wurde daher nach den Angaben von Abderhalden und Kempe dargestellt und eine Mischung von *d*-Leucyl-tryptophan und 5% *l*-Leucyl-tryptophan zusammen aus Wasser und Alkohol umkrystallisiert. Zuerst schieden sich lange Nadeln ab, die im Capillarrohr unscharf bei 240° schmolzen, also gerade so hoch wie der zweite Körper. Die eingeengte Mutterlauge ergab eine zweite Krystallisation vom Schmp. 148°; jedoch sah man hierbei deutlich, daß nur ein Teil der Substanz, nämlich das *l*-Leucyl-*d*-tryptophan geschmolzen war, während der übrige Teil unverändert blieb.

Ich glaube daher, daß es sich nicht um eine Verunreinigung durch *l*-Leucyl-*d*-tryptophan handelt, sondern daß hier zwei Tautomere vorliegen, vielleicht Lactim- und Lactamform, wie sie ja von E. Fischer des öfteren bei Polypeptiden beobachtet worden sind.

627. H. Stoltzenberg: Schmelzpunktsbestimmungsapparat. (Auch zu benutzen zur Löslichkeitsbestimmung kleiner Substanzmengen.)

(Eingegangen am 30. Oktober 1909.)

Der Apparat — im Prinzip eine kleine Mammut-Pumpe — besteht aus zwei Teilen, dem Beobachtungsrohr, in das das Thermometer mit Schmelzpunktsröhrchen gesenkt wird, und der Heizschlange mit Gaseinleitungsrohr. Unter die Mitte der Heizschlange stellt man einen Bunsenbrenner mit kleinem Flämmchen, deren Größe durch Schraubenguetschhahn genau reguliert wird. Die Heizflüssigkeit wird durch Gasblasen in Kreislauf versetzt, die durch das mittelste enge Rohr unten in die Heizschlange eintreten und stets eine gewisse Flüssig-