

502. Hermann Leuchs und Umetaro Suzuki:
Synthese von Polypeptiden. VI. Derivate des Phenyl-alanins¹⁾.

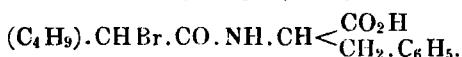
[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. August 1904.)

Bei der weiten Verbreitung des Phenylalanins in Proteinstoffen schien es von Interesse, seine verschiedenen Polypeptide synthetisch zu bereiten, um sie eventuell mit den Abbauproducten der Proteine vergleichen zu können. Einige solcher Producte, in denen das Radical des Phenylalanins mit anderen Aminosäuren verkuppelt ist, sind in der vorhergehenden Abhandlung IV beschrieben. Wir haben umgekehrt nach der bekannten allgemeinen Reaction das Phenylalanin mit den Radicalen des Glycins, Alanins und Leucins zu Di- und Tri-Peptiden vereinigt, die nach ihrem ganzen Verhalten den bereits bekannten Polypeptiden gleichen.

Wie in Abhandlung II dargelegt ist, können bei der Synthese von Dipeptiden, die zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, zwei stereoisomere Racemkörper entstehen. Einen solchen Fall haben wir beobachtet bei dem Leucylphenylalanin. Letzteres entsteht bei der Synthese aus Phenylalanin und Bromcapronylchlorid in zwei isomeren Formen, die sich durch Schmelzpunkt, Löslichkeit, Krystallform unterscheiden und deren Menge sehr verschieden ist.

α -Bromisocapronyl-phenylalanin.



Für die Bereitung dieses Körpers wurden 2 g salzaures Phenylalanin in 20 ccm Normal-Natronlauge gelöst, auf 0° abgekühlt und unter Schütteln abwechselnd und portionenweise die gleiche Menge Natronlauge und 2.5 g Bromcapronylchlorid, in Aether gelöst, zugefügt. Nachdem dann der Ueberschuss des Säurechlorids durch Aether entfernt war, wurde angesäuert und das ausgeschiedene Oel in Aether aufgenommen. Beim Verdampfen dieses Lösungsmittels blieb der neue Körper wieder als Oel zurück; bald aber verwandelte er sich in eine Masse feiner, farbloser Krystalle. Eine erste Reinigung, zumal von beigemengter Bromcapronsäure, wurde durch Auswaschen des Rohproductes mit Petroläther erzielt. Die Ausbeute betrug 3.1 g oder 98 pCt. der Theorie, auf Phenylalanin berechnet. Für die Analyse

¹⁾ Anm. Die im hiesigen Institut ausgeführten Arbeiten über die synthetischen Polypeptide werden mit fortlaufenden Nummern bezeichnet, damit ihre Zusammengehörigkeit ausgedrückt wird.

E. Fischer.

war das Präparat zwei Mal aus heissem Toluol umkristallisiert und im Exsiccator getrocknet worden.

0.1733 g Sbst.: 0.3353 g CO₂, 0.0924 g H₂O. — 0.1753 g Sbst.: 6.1 ccm N (17°, 765 mm).

C₁₅H₂₀NO₃Br. Ber. C 52.63, H 5.85, N 4.09.
Gef. » 52.76, » 5.93, » 4.07.

Die Substanz schmilzt nicht ganz constant bei 119—123° (corr.). In Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton und Essigester ist sie leicht löslich, schwerer in Benzol und Toluol, fast garnicht in Petroläther. Ihre Lösung in Wasser, das nur sehr wenig davon aufnimmt, reagirt stark sauer. Aus Toluol krySTALLisiert sie gleichmässig in mikroskopisch kleinen Krystallen, die aussehen wie doppelte sechsseitige Pyramiden.

Das Bromcapronylphenylalanin macht, abgesehen von dem wenig scharfen Schmelzpunkt, den Eindruck einer einheitlichen Substanz, und es hat sich auch durch die gewöhnlichen Methoden keine Zersetzung erzielen lassen. Dass dasselbe aber doch als ein Gemisch der beiden, durch die Theorie vorausgesehenen, stereoisomeren Formen zu betrachten ist, hat sich bei der Behandlung der Substanz mit Ammoniak gezeigt.

Einwirkung von Ammoniak auf das α -Bromisocapronyl-phenylalanin.

20 g des Bromkörpers wurden mit 100 ccm wässrigem Ammoniak eine Stunde im Rohr auf 100° erhitzt. Die farblose Lösung wurde auf dem Wasserbade verdampft, zuletzt unter Zusatz von Alkohol, um Wasser und Ammoniak möglichst zu entfernen. Der feste Rückstand liess sich durch Auskochen mit absolutem Alkohol von Bromammonium befreien, wobei das amidirte Product als in Alkohol fast unlösliche, krySTALLinische Masse zurückblieb. Seine Menge betrug 10.5 g, was etwa 60 pCt. der Theorie entspricht. Der Schmelzpunkt der Rohsubstanz lag bei 230°.

Als wir dieselbe nun zwecks weiterer Reinigung mit viel 50-prozentigem Alkohol anskochten, zeigte es sich, dass ein Theil derselben, nämlich 1.5 g, nicht in Lösung ging, sowie dass der Schmelzpunkt des Ungelösten auf 260° gestiegen, während derjenige des im verdünnnten Alkohol enthaltenen Anteiles auf 220° heruntergegangen war.

Die weitere Untersuchung hat ergeben, dass die beiden so verschiedenen Fractionen die Zusammensetzung des Leucylphenylalanins haben, dass es sich hier also nur um die beiden möglichen Stereoisomeren handeln kann.

Das in grösserer Menge entstehende Dipeptid soll zuerst beschrieben werden, und zwar unter der Bezeichnung:

α-Leucyl-phenylalanin,
 $(C_4H_9)(NH_2)CHCO.NH.CH < \begin{matrix} CO_2 H \\ CH_2. C_6 H_5 \end{matrix}$.

Aus der oben erwähnten Lösung schieden sich beim Erkalten 8 g des *α*-Productes in winzigen, schiefl abgeschnittenen Prismen ab, die zur weiteren Reinigung noch ein Mal aus verdünntem Alkohol umgelöst und für die Analyse über Schwefelsäure getrocknet waren. Beim Erhitzen auf 105—110° verlor die Substanz ein Molekül Krystallwasser.

0.3453 g Sbst.: 0.0196 g H₂O.

C₁₅H₂₂N₂O₃.H₂O. Ber. H₂O 6.08. Gef. H₂O 5.71.

Das wasserfreie Präparat gab folgende Zahlen:

0.1377 g Sbst.: 0.3268 g CO₂, 0.0970 g H₂O. — 0.1743 g Sbst.: 15.5 ccm N (19°, 763 mm).

C₁₅H₂₂N₂O₃. Ber. C 64.75, H 7.91, N 10.07.

Gef. » 64.72, » 7.83, » 10.36.

Das *α*-Leucylphenylalanin schmilzt, gleichgültig, ob krystallwasserhaltig oder trocken, bei 220—223° (corr.) nach kurzem Aufschäumen zu einem farblosen Oel. Es ist in kaltem Wasser schwer, leicht in heissem löslich, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich. Leicht wird es von Säuren und Alkalien aufgenommen. Seine wässrige Lösung reagirt sauer gegen Lakmus und schmeckt schwach bitter. Dieselbe löst Kupferoxyd unter Bildung eines tiefblauen leicht löslichen Salzes; mit Phosphorwolframsäure giebt sie in schwach saurer Lösung eine voluminöse Fällung, die sich aber sowohl beim Erwärmen wie in grösserem Ueberschuss von Mineralsäuren wieder auflöst.

β-Leucyl-phenylalanin.

Da diese Form des Dipeptides, welche bei der Trennung des rohen Gemisches ungelöst bleibt, auch in heissem Wasser sehr schwer löslich ist, so wurde das Präparat zu seiner Reinigung in Normal-Natronlauge gelöst und durch Zugabe der äquivalenten Säuremenge wieder abgeschieden.

Für die Analyse war es über Schwefelsäure getrocknet; es ist dann, im Gegensatz zu dem *α*-Dipeptid, krystallwasserfrei.

0.1868 g Sbst.: 0.4423 g CO₂, 0.1322 g H₂O. — 0.1690 g Sbst.: 14.2 ccm N (17°, 776 mm).

C₁₅H₂₂N₂O₃. Ber. C 64.76, H 7.91, N 10.07.

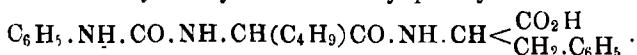
Gef. » 64.58, » 7.87, » 9.94.

Das Präparat schmilzt beim raschen Erhitzen im Capillarrohr gegen 259° (corr.) unter Gasentwicklung und Bräunung. Es kry-

stallisirt aus Wasser in mikroskopisch kleinen Krystallkörnern, bestimmte Formen sind nicht zu erkennen; die wässrige Lösung färbt sich beim Kochen mit Kupferoxyd tiefblau. Phosphorwolframsäure giebt eine reichliche Fällung, die sich beim Erwärmen oder im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder löst.

Zur weiteren Charakteristik der beiden Dipeptide haben wir ihre Verbindungen mit Phenylisocyanat hergestellt und auch bei ihrer Vergleichung eine Verschiedenheit in wichtigen Eigenschaften constatirt.

Phenylisocyanat- α -leucylphenylalanin.



1 g α -Leucylphenylalanin wurde in 3.8 ccm *n*-Natronlauge aufgelöst und bei 0° 0.45 g Phenylisocyanat tropfenweise unter Schütteln zugegeben. Nach dem Verschwinden des Isocyanatgeruches wurde angesäuert, wobei ein anfangs zähflüssiger, bald fest werdender Niederschlag ausfiel. Seine Menge belief sich auf 1.2 g oder 90 pCt. der Theorie. Zweimaliges Lösen in möglichst wenig Essigester und Abscheidung durch Zugabe des doppelten Volumens Petroläther genügte, um die Substanz analysenrein zu machen. Ueber Schwefelsäure getrocknet, gab sie folgende Zahlen.

0.1856 g Sbst.: 0.4505 g CO₂, 0.1147 g H₂O. — 0.1456 g Sbst.: 12.7 ccm N (17°, 780 mm).

C₂₂H₂₇N₃O₄. Ber. C 66.50, H 6.80, N 10.58.
Gef. » 66.19, » 6.87, » 10.35.

Das Ureid schmilzt bei 193—195° (corr.) unter Zersetzung; es ist in Wasser sehr schwer löslich, leicht in Alkohol, Aether, Essigester und Aceton, etwas schwerer in Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Petroläther; es krystallisiert in sechsseitigen, anscheinend rhombischen Tafeln.

Phenylisocyanat- β -leucylphenylalanin.

Die Darstellung und Isolirung dieser Verbindung erfolgten genau so, wie es oben für die isomere Form angegeben ist. Auch hier wurde das Rohproduct, das in einer Menge von 90 pCt. der Theorie entstanden war, zwei Mal in Essigester, worin es etwas schwerer löslich ist, gelöst und durch Petroläther ausgefällt. Es krystallisierte so in mikroskopisch kleinen Nadeln. Der constant bleibende Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt lag bei 183—184° (corr.), also etwa 10° niedriger als bei dem Isomeren: Sonstige merkliche Verschiedenheiten in den Lösungsverhältnissen waren nicht zu beobachten.

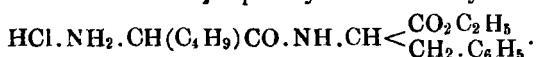
Für die Analyse war über Schwefelsäure getrocknet:

0.1180 g Sbst.: 0.2874 g CO₂, 0.0714 g H₂O. — 0.1282 g Sbst.: 11.8 ccm N (22°, 770 mm).

C₂₂H₂₇N₃O₄. Ber. C 66.50, H 6.80, N 10.58.
Gef. » 66.48, » 6.72, » 10.57.

Vom α -Leucylphenylalanin haben wir noch einige Derivate hergestellt, nämlich den salzauren Aethylester, die Carbäthoxylierverbindung und die Combination mit α -Bromcapronsäure, die wir für die Synthese des Leucyl- α -leucylphenylalanins benötigten.

Salzsaurer Leucyl-phenylalanin-äthylester,



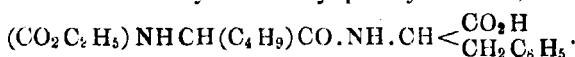
Zu seiner Bereitung wurde 1 g des α -Körpers mit 10 ccm alkoholischer Salzsäure eine Minute lang erwärmt, wobei er sich klar auflöste. Als dann die Lösung über Kali und Schwefelsäure in vacuo stark eingeengt wurde, schied sich in guter Ausbeute das salzaure Salz ab.

Das Hydrochlorat ist leicht löslich in Wasser, in organischen Lösungsmitteln ist es schwer oder unlöslich. Es kann aus wenig heißem Alkohol umgelöst werden, und zwar scheidet es sich daraus in Form mikroskopisch kleiner, 4-seitiger Tafeln ab. Ein so gereinigtes Präparat schmolz bei 193—195° (corr.) unter Zersetzung; dasselbe wurde analysirt.

0.1724 g Sbst.: 0.3755 g CO₂, 0.1151 g H₂O. — 0.1911 g Sbst.: 12.6 ccm N (9°, 777 mm).

C₁₇H₂₆N₂O₃ · H Cl. Ber. C 59.59, H 7.59, N 8.17.
Gef. » 59.40, » 7.42, » 8.12.

Carbäthoxyl- α -leucylphenylalanin,

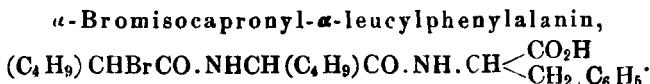


Die Aminoverbindung wurde in der gewöhnlichen Weise mit chlorkohlensaurem Aethyl zur Reaction gebracht. Man erhält so eine wässrige Lösung des Natriumsalzes des gewünschten Derivates. Es wurde angesäuert, die halbfeste Ausscheidung in Aether aufgenommen und derselbe verdampft, wobei farblose Krystalle in guter Ausbeute zurückblieben. Für die Analyse waren diese zwei Mal aus wenig heißem Benzol umgelöst und über Schwefelsäure getrocknet worden.

0.1243 g Sbst.: 0.2805 g CO₂, 0.0799 g H₂O. — 0.1703 g Sbst.: 10.8 ccm N (13°, 781 mm).

C₁₈H₂₆N₂O₅. Ber. C 61.72, H 7.43, N 8.00.
Gef. » 61.54, • 7.14, » 7.72.

Das Präparat schmilzt bei $140-141.5^{\circ}$ (corr.); es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, schwerer in Benzol, in Petroläther fast unlöslich, ebenso in kaltem Wasser; es krystallisiert in winzigen Nadeln.



Das Leucylphenylalanin wurde wie sonst mit dem Bromcapronylrest combinirt, das gebildete Product durch Aether isolirt. Nach dem Verdunsten dieses Lösungsmittels hinterblieb zunächst ein Syrup, der durch Verreiben mit Petroläther fest wurde.

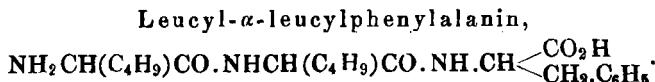
Die Ausbeute belief sich auf 65 pCt. der Theorie.

Für die Analyse war der rohe Bromkörper zwei Mal aus heissem Benzol umgelöst worden.

0.1761 g Sbst.: 0.3593 g CO₂, 0.1081 g H₂O. — 0.1825 g Sbst.: 9.5 ccm N (12°, 778 mm).

C₂₁H₃₁N₂O₄Br. Ber. C 55.39, H 6.81, N 6.15.
 Gef. » 55.65, » 6.82, » 6.28.

Die Substanz schmilzt bei $163-165^{\circ}$ (corr.); aus Benzol kristallisiert sie in farblosen Nadeln; in Chloroform ist sie leicht und successive schwerer löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Wasser und Petroläther.



In einer Ausbeute von etwa 50 pCt. der Theorie haben wir dieses Tripeptid erhalten, indem wir den vorigen Bromkörper mit überschüssigem, wässrigem Ammoniak 1 Stunde lang auf 100° erhitzen, das Ammoniak und Wasser verdampfen und den Rückstand durch Alkohol von Ammoniumbromid befreien.

Für die Analyse diente uns ein aus 80-prozentigem, heissem Alkohol umgelöstes Präparat; im Exsiccator getrocknet, enthält es noch 2 Moleküle Krystallwasser.

0.0925 g Sbst.: 0.1991 g CO₂, 0.0735 g H₂O. — 0.1490 g Sbst.: 13.4 ccm N (22°, 759 mm).

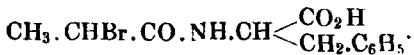
C₂₁H₃₃N₃O₄.2H₂O. Ber. C 59.02, H 8.66, N 9.84.
 Gef. » 58.70, » 8.83, » 10.17.

Das Tripeptid schmilzt bei $225-227^{\circ}$ (corr.) zu einem farblosen Oel. Seine Lösung in Wasser, worin es in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich ist, reagiert gegen Lakmus ziemlich stark sauer; sie löst Kupferoxyd unter kräftiger Blaufärbung, auf Zusatz von Natronlauge geht die Farbe in blauviolett über. Phosphorwolframsäure

giebt eine starke Fällung, die sich in der Hitze wie im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder löst.

Etwas löslich ist die Substanz auch in warmem Chloroform.

α -Brompropionyl-phenylalanin,



2 g salzaures Phenylalanin wurden in 30 ccm Normal-Natronlauge gelöst, auf 0° abgekühlt und unter Schütteln 3 g Brompropionylbromid (ohne Lösungsmittel) und 15 ccm Normallauge abwechselnd zugegeben. Diese Mengen entsprechen einem Verhältnisse von 1 Mol. salzaurem Phenylalanin zu 1.5 Mol. Bromid zu 4.5 Mol. Alkali.

Dann wurde die erforderliche Säuremenge zugefügt und ausgeäthert. Der nach dem Verjagen des Aethers resultirende Syrup wurde durch Waschen mit Wasser von Brompropionsäure befreit und so zur Krystallisation gebracht. Die Ausbeute war gleich 70 pCt. der Theorie. Die zwei Mal aus Benzol umgelösten, farblosen Nadeln schmolzen constant bei 132—133° (corr.); sie wurden analysirt.

0.1780 g Sbst.: 0.3146 g CO₂, 0.0771 g H₂O. — 0.1913 g Sbst.: 7.5 ccm N (19°, 755 mm).

C₁₂H₁₄NO₃Br. Ber. C 48.00, H 4.67, N 4.67.

Gef. » 48.20, » 4.81, » 4.48.

Brompropionylphenylalanin ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich, sehr leicht auch in organischen Solventien, Petroläther ausgenommen.

Es diente uns für die Synthese des

Alanyl-phenylalanins, (CH₃)(NH₂)CH CO.NH.CH $\begin{array}{l} \text{CO}_2\text{H} \\ < \\ \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$

Darstellung und Isolirung dieses Körpers unterscheiden sich in nichts von der der anderen Polypeptide.

Die Ausbeute betrug 68 pCt. der berechneten.

Das Dipeptid ist leicht löslich in Wasser; es wird daraus durch Alkohol in Form äusserst dünner, gerade abgeschnitten Prismanen abgeschieden.

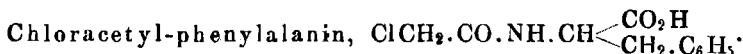
Ein Präparat, das so behandelt und über Schwefelsäure getrocknet war, verlor beim Erhitzen auf 105—110° zwei Moleküle Krystallwasser.

0.1197 g Sbst.: 0.0160 g H₂O. — 0.1700 g Sbst.: 0.3310 g CO₂, 0.1165 g H₂O.

C₁₂H₁₆N₂O₃.2H₂O. Ber. C 52.94, H 7.35, N 10.29, H₂O 13.24.

Gef. » 53.10, » 7.61, » 10.18, » 13.37.

Das Alanylphenylalanin schmilzt unter Gasentwickelung bei 241—243° (corr.); es bildet ein leicht lösliches Kupfersalz; durch Phosphorwolframsäure wird es aus seiner Lösung nicht niedergeschlagen.



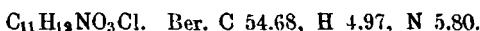
Das Phenylalanin wurde durch Schütteln seiner alkalischen Lösung mit einer ätherischen Lösung von Chloracetylchlorid bei 0° in das gewünschte Derivat verwandelt.

Die gewählten Verhältnisse waren:

1 Mol. Phenylalanin, 1 Mol. Chlorid, $2\frac{1}{2}$ Mol. Natronlauge. Beim Ansäuern schied sich der Körper nicht ab; er konnte jedoch durch Ausäthern und Verdampfen des Aethers als ein Syrup gewonnen werden, der durch Verreiben mit Petroläther bald krystallinisch erstarrte. Die Ausbeute betrug 92 pCt. der Theorie.

Für die Analyse war aus heissem Benzol umgelöst und über Schwefelsäure getrocknet worden.

0.1851 g Sbst.: 0.3725 g CO_2 , 0.0825 g H_2O . — 0.2103 g Sbst.: 9.7 ccm N (17°, 780 mm).



Gef. » 54.89, » 4.96, » 5.67.

Chloracetylphenylalanin schmilzt bei 130—131° (corr.). Es reagiert stark sauer. In Chloroform, Aceton, Essigester, Alkohol ist es leicht, etwas schwerer in Benzol, Toluol, Aether, garnicht in Petroläther löslich. Leicht wird es von heissem Wasser aufgenommen und kristallisiert daraus beim Erkalten in schießen, vierseitigen Tafeln.

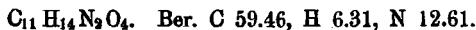
Bei einstündigem Erhitzen mit Ammoniak auf 100° wurde daraus das



erhalten, dessen Isolirung in normaler Weise erfolgte. Die Ausbeute an Rohproduct betrug 90 pCt. der Theorie. Zur Reinigung wurde dasselbe in wenig heissem Wasser gelöst und durch Zugabe der 3-fachen Menge Alkohol in Form winziger, wetzsteinartiger Krystalle wieder abgeschieden.

Ein über Schwefelsäure getrocknetes Präparat gab folgende Zahlen:

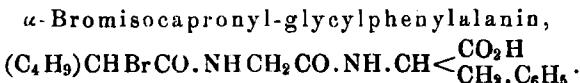
0.1611 g Sbst.: 0.3495 g CO_2 , 0.0903 g H_2O . — 0.1796 g Sbst.: 18.8 ccm N (16°, 771 mm).



Gef. » 59.17, » 6.23, » 12.38.

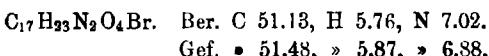
Glycylphenylalanin schmilzt beim raschen Erhitzen im Capillarrohr gegen 270° (corr.) unter völliger Zersetzung, nachdem es sich

schon von 255° an braun gefärbt hat. In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist es kaum löslich, leicht dagegen in Wasser. Diese Lösung giebt beim Kochen mit Kupferoxyd ein leicht lösliches, tiefblaues Salz; durch Phosphorwolframsäure entsteht keine Fällung.

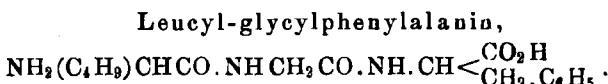


2 g Glycylphenylalanin wurden in 27 ccm Normal-Natronlauge (3 Mol.) gelöst und unter starkem Schütteln nach und nach 1 Mol.-Gew. Bromcapronylchlorid mit Aether verdünnt zugegeben. Als dann mit Säure übersättigt wurde, schied sich der neue Körper ölförmig aus. Obgleich derselbe, wenn rein und krystallisiert, kaum in Aether löslich ist, liess er sich in der vorliegenden Form durch dieses Lösungsmittel extrahiren, schied sich aber alsbald in feinen Nadeln wieder daraus ab. Die Ausbeute betrug 45 pCt. der Theorie. Für die Analyse war aus verdünntem Alkohol umgelöst und in vacuo über Schwefelsäure getrocknet.

0.1817 g Sbst.: 0.3430 g CO₂, 0.0968 g H₂O. — 0.1843 g Sbst.: 11.3 ccm N (20°, 745 mm).

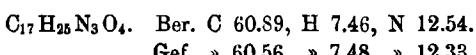


Das Präparat schmilzt bei 163—164° (corr.). Es ist nicht löslich in Benzol, Petroläther und Wasser, leicht in Aceton und Alkohol.



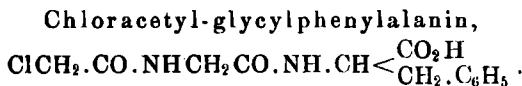
Ans dem oben beschriebenen Bromkörper wurde durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak bei 100° das Tripeptid dargestellt und in der gewöhnlichen Weise in einer Menge von 60 pCt. der berechneten isolirt. Das Rohproduct wurde aus heissem Wasser umgelöst und über Schwefelsäure getrocknet.

0.1203 g Sbst.: 0.2671 g CO₂, 0.0810 g H₂O. — 0.175 g Sbst.: 19.1 ccm N (19°, 747 mm).



Das Präparat schmilzt bei 225—228° (corr.) unter Gasentwicklung. In kaltem Wasser ist es schwer, leichter in heissem löslich. Es scheidet sich daraus als krystallinisches Pulver ab; bestimmte Formen sind nicht zu erkennen.

Die wässrige Lösung wird durch Phosphorwolframsäure gefällt; mit Kupfersalzen und Natronlauge giebt sie eine blauviolette Färbung.



1 g Glycylphenylalanin, gelöst in 14 ccm Normal-Natronlauge (3 Mol.), wurde bei 0° etwa 1/4 Stunde lang mit 0.8 g Chloracetylchlorid (1.5 Mol.) geschüttelt, dann die nötige Menge Salzsäure zugegeben. Auch hier liess sich der harzig ausfallende Körper leicht durch Aether extrahiren, während er bald aus der ätherischen Lösung auskristallisierte. Die Ausbeute war 0.9 g oder 2/3 der Theorie.

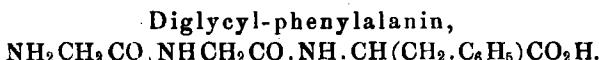
Für die Analyse war zwei Mal aus heissem Wasser umgelöst worden.

0.1002 g Sbst.: 0.1927 g CO₂, 0.0460 g H₂O. — 0.1278 g Sbst.: 10.2 ccm N (17°, 771 mm).

C₁₃H₁₅N₂O₄Cl. Ber. C 52.28, H 5.03, N 9.38.

Gef. » 52.45, » 5.10, » 9.46.

Die Substanz schmilzt bei 151—152° (corr.). Sie ist in Aceton und Alkohol leicht löslich, wenig in Wasser, nicht in Benzol. Sie krystallisiert in Nadeln.



2 g Chloracetylglycylphenylalanin wurden mit 10 ccm wässrigem Ammoniak 1 Stunde auf 100° erhitzt, dann verdampft und das Reaktionsgemisch durch Alkohol von Chlorammonium befreit. Die Ausbeute an Rohsubstanz betrug 60 pCt. der Theorie. Das Präparat wurde aus verdünntem Alkohol umgelöst. Nach dem Trocknen im Exsiccator über Schwefelsäure gab es folgende Zahlen:

0.1610 g Sbst.: 0.3284 g CO₂, 0.0891 g H₂O. — 0.1863 g Sbst.: 23.9 ccm N (17°, 768 mm).

C₁₃H₁₇N₃O₄. Ber. C 55.91, H 6.10, N 15.05.

Gef. » 55.63, » 6.15, » 15.05.

Das Tripeptid schmilzt bei 238—239° (corr.) unter Gasentwicklung. Es ist leicht löslich in heissem, schwerer in kaltem Wasser. Es krystallisiert in langen Nadeln.

Seine wässrige Lösung giebt mit Phosphorwolframsäure und wenig Mineralsäure einen voluminösen Niederschlag, der sich in der Hitze und im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder löst. Mit Kupfersalzen und Natronlauge giebt sie blauviolette Färbung.