

halbfeste Masse. Durch Alkali-Zusatz wurde sie dunkelbraun und enthielt jetzt scheinbar Quecksilberoxyd und harzige Produkte. Aus diesem Gemisch konnten mit Wasserdampf weiße Krystallnadeln übergetrieben werden, die mit Äther aufgenommen wurden. Der Äther hinterließ beim freiwilligen Verdunsten Krystallnadeln vom Schmp. 109° in einer Gewichtsmenge von 60% d. Th., wobei die Ausbeute wohl durch die Bildung der harzigen Nebenprodukte beeinträchtigt worden war. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 110° und gab mit β, β' -Dibrom-pyridin¹²⁾ keine Depression.

0.1984 g Sbst.: 0.3143 g Ag Br.

$C_5H_3NBr_2$. Ber. Br 67.48. Gef. Br 67.42.

376. J. S. Jaitschnikow: Hydrolyse von Glycyl-glycin durch Salzsäure.

(Eingegangen am 6. August 1923.)

Die Hydrolyse der Dipeptide durch Säuren ist schon von E. Fischer ausgeführt worden, und zwar die Glycyl-*d*-alanin- und die *d*-Alanyl-*d*-alanin-Hydrolyse¹⁾; jedoch hat er die Ergebnisse nicht auf Grund chemisch-kinetischer Formeln berechnet und auch nicht festgestellt, ob die Reaktionen monomolekular verlaufen.

Führt man diese Berechnungen aus, so ergibt sich das Folgende:

Glycyl-*d*-alanin:

Erwärmung in Stunden (t)	Drehung ($^{\circ}$)	Hydrolyse in %	$K = \frac{1}{t} \lg_{10} \frac{a}{a-x}$
0	- 4.28	0	
3	- 0.75	72.0	0.18428
5	+ 0.04	88.2	0.18562
7	+ 0.48	97.1	0.21966
9	+ 0.54	98.4	0.19954
11	+ 0.64	100.0	
21	+ 0.65	100.0	

theoret. + 0.62 $^{\circ}$; $a = 100.0$

d-Alanyl-*d*-alanin:

Erwärmung in Stunden (t)	Hydrolyse in %	$K = \frac{1}{t} \lg_{10} \frac{a}{a-x}$
5	73.0	0.11373
7.5	87.0	0.11814
10	94.0	0.122185

$a = 100.0$

Die Reaktionen sind mithin nahezu monomolekular.

Euler²⁾ unterwarf das Glycyl-glycin einer fermentativen Hydrolyse; die Reaktion ergab sich als monomolekular, die Geschwindigkeitskonstante blieb fast bis zur Mitte der Reaktion konstant, sank jedoch später infolge Fermentzerlegung. Eine Hydrolyse des Dipeptids durch Säuren ist mit Salzsäure bis jetzt noch nicht vorgenommen worden. Das zu meinen

¹²⁾ Fr. Blau, l. c.

¹⁾ B. 39, 466 [1906], 40, 497 [1907].

²⁾ H. 51, 213.

Versuchen benutzte Glycyl-glycin habe ich auf folgende Weise erhalten: Aus mit HCl hydrolysiertcr Seide wurden die Amino-säuren nach der Estermethode dargestellt; der salzsaure Äthylester des Glykokolls wurde zunächst in Diketo-piperazin umgewandelt und aus letzterem dann durch Aufspaltung das Glycyl-glycin gewonnen. Nach 2-maliger Behandlung der wäßrigen Lösung mit Alkohol wurde das Glycyl-glycin als ein aus ziemlich großen, plattenförmigen Krystallen bestehender Niederschlag erhalten; die Titration nach Sörensen ergab 20.38% N, was 96% d. Th. entspricht.

Das so dargestellte Glycyl-glycin wurde einer 15-tägigen Hydrolyse durch $\frac{n}{5}$ -HCl unterworfen, und zwar mit solchen Mengen, daß die Konzentration des Glycyl-glycins in der HCl $\frac{n}{10}$ war; der Versuch wurde bei 10° angestellt und das sich abspaltende Glykokoll nach Sörensen titriert; hierzu dienten Proben von je 10 ccm, die mit den genau berechneten Mengen NaOH-Lösung neutralisiert wurden, worauf dann eine Formol-Titration folgte. Die erhaltenen Daten wurden wie oben berechnet; und in diesem Fall erwies sich die Reaktion (mit Ausschluß der letzten Ziffer) als (nahezu) monomolekular.

Zeit in Tagen (t)	Titriert ccm $\frac{n}{5}$ -NaOH	Spaltung = % (x)	$K = \frac{1}{t} \lg_{10} \frac{a}{a-x}$
0	5.1	—	—
3	5.4	5.88	0.00877
7	5.75	12.74	0.00845
10	6.0*	17.65	0.00843
11	6.1*	19.61	0.00862
15	6.2*	21.57	0.00704

*) je zwei parallele Titrationen.

Bei einem zweiten Versuch wurde die Hydrolyse bei 100° innerhalb 15 Stdn. ausgeführt; es wurden Proben von je 5 ccm entnommen, wie oben neutralisiert und dann titriert; die Resultate stimmten bis auf die beiden letzten Ziffern auch hier mit den für eine monomolekulare Reaktion geforderten Werten überein:

Stundenzahl (t)	Titriert ccm $\frac{n}{5}$ -NaOH	Spaltung = % (x)	$K = \frac{1}{t} \lg_{10} \frac{a}{a-x}$
0	2.5*	—	—
1	2.6*	4.0	0.01773
2	2.7*	8.0	0.01811
3	2.8	12.0	0.01851
5	3.0	20.0	0.01938
8	3.5	40.0	0.02773
12	4.2	68.0	0.04124
15	5.0	100.0	

a = 100.0.

*) je zwei parallele Titrationen.

Die Reaktion verläuft innerhalb 15 Stdn. praktisch bis zu Ende.

Somit geht die Hydrolyse des Glycyl-glycins durch HCl in etwa dem ersten Drittel vom Beginn des Versuchs an gerechnet (ca. 20% der Spaltung) bei 10° und 100° nach dem Typus der monomolekularen Reaktion vor sich.

Moskau, Medizin.-chem. Laborat. d. I. Moskauer Staatsuniversität.