

HOPPE-SEYLER'S ZEITSCHRIFT

für

PHYSIOLOGISCHE CHEMIE

unter Mitwirkung von

E. ABDERHALDEN-Berlin, G. v. BUNGE-Basel, O. COHNHEIM-Heidelberg, P. EHRLICH-Frankfurt a. M., H. EULER-Stockholm, EMIL FISCHER-Berlin, W. v. GULEWITSCH-Moskau, O. HAMMARSTEN-Upsala, S. G. HEDIN-Upsala, V. HENRIQUES-Kopenhagen, G. HOPPE-SEYLER-Kiel, M. JAFFÉ-Königsberg, Wm. KÜSTER-Stuttgart, FR. KUTSCHER-Marburg, E. LUDWIG-Wien, CARL TH. MÖRNER-Upsala, K. A. H. MÖRNER-Stockholm, W. OSTWALD-Großbothen, I. P. PAWLOW-St. Petersburg, C. A. PEKELHARING-Utrecht, E. SALKOWSKI-Berlin, E. SCHULZE-Zürich, M. SIEGFRIED-Leipzig, H. STEUDEL-Heidelberg, H. THIERFELDER-Berlin, R. v. ZEYNEK-Prag

herausgegeben von

A. KOSSEL,

Professor der Physiologie in Heidelberg

Achtundfünfzigster Band:

Fünftes Heft.

(Ausgegeben am 10. Februar 1909.)

Mit vier Abbildungen im Text.

STRASSBURG

VERLAG VON KARL J. TRÜBNER

1909.

ACHTUNDFÜNFZIGSTER BAND, FÜNFTES HEFT.

Inhalt.

	Seite
Abderhalden, Emil. Partielle Hydrolyse einiger Proteine . . .	373
Lockemann, G., J. Thies und H. Wichern. Beiträge zur Kenntnis der Katalase des Blutes. Mit vier Kurvenzeichnungen	390
Abderhalden, Emil, E. S. London und E. B. Reemlin. Weitere Studien über die normale Verdauung der Eiweißkörper im Magendarmkanal des Hundes. V. Mitteilung	432
Abderhalden, Emil, Florentin Medigreceanu und E. S. London. Weitere Studien über die normale Verdauung der Eiweißkörper im Magendarmkanal des Hundes. VI. Mitteilung .	435
Willstätter, Richard. Über den Calcium- und Magnesiumgehalt einiger Pflanzensamen	438
Mörner, Carl Th. Über Dicalciumphosphat als Sediment im Harn.	440
— — Prüfung des Rogens von Meerbarsch bezüglich des Vorkommens von Percaglobulin	452
Gawiński, Witold. Quantitative Untersuchungen über die Ausscheidung von Proteinsäuren im Harn von gesunden Menschen sowie in einigen Krankheitsfällen	454

Für die nächsten Hefte sind Arbeiten eingegangen von:

M. Mayeda, W. W. Belosuknia, E. Winterstein, E. Winterstein und K. Smolenski, K. Smolenski, E. Winterstein und L. Stegmann, H. Malfatti, M. Ascoli und G. Izar, L. Preti, A. Hamsik, E. Abderhalden und W. Völtz, E. Salkowski, E. Abderhalden und F. Thies, E. Abderhalden und M. Guggenheim, E. Abderhalden, C. Brahm und A. Schittenhelm, E. Abderhalden, E. Menner und Winkath, R. Ehrenfeld und W. Kulka, O. Schumm, O. Herzog und A. Meier, W. Küster.

Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie erscheint in Bänden zu 6 Heften, jedes zu ungefähr 5—6 Bogen. Die Hefte erscheinen in Zwischenräumen von 1—2 Monaten. Preis des Bandes 12 Mark.

Die in dieser Zeitschrift zu publizierenden Arbeiten werden, wenn es nicht aus technischen Gründen unmöglich ist, in der Reihenfolge, in welcher sie der Redaktion zugehen, aufgenommen. — Kurze Notizen oder Bemerkungen zu anderen Arbeiten werden in der Regel am Schluß des Heftes und außerhalb der Reihenfolge des Eingangsdatums mitgeteilt. — Bereits in anderen Zeitschriften veröffentlichte Arbeiten, sowie Referate über bereits publizierte Arbeiten werden nicht aufgenommen.

Das Honorar beträgt für den Druckbogen 25 Mark. Von jeder Arbeit werden dem Verfasser 75 Separat-Abdrücke gratis geliefert.

In bezug auf die Rechtschreibung der Fachausdrücke sind bis auf weiteres die Publikationen der Deutschen chemischen Gesellschaft maßgebend. In zweifelhaften Fällen wird der etymologische und internationale Standpunkt vor dem phonetischen bevorzugt.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN, Karlstr. 11.

In unserm Verlage erschienen:

Dr. Julius Fischer:

Die organische Natur im Lichte der Wärmelehre.

2. Auflage. 1907. Preis 1 Mark.

Die Lebensvorgänge in Pflanzen und Tieren.

Versuch einer Lösung der physiologischen Grundfragen.

1908. Mit 13 Textfiguren. Preis 3 Mark.

Die beiden Schriften sind aus dem Bestreben des Verfassers hervorgegangen, die Erkenntnisse der modernen Physik zu Ergründung der Lebenserscheinungen nutzbar zu machen. Die erste Schrift ist gemeinverständlichen Inhalts. Sie erbringt in äußeren Umrissen den Nachweis, daß die Organismen alle wesentlichen Eigenschaften der von der menschlichen Technik geschaffenen Wärmeumwandler besitzen. Die zweite Schrift soll den experimentellen Ausbau der aufgestellten Theorie vorbereiten. Sie wendet sich an die mit der Sprache der exakten Wissenschaft Vertrauten und bringt unter Benutzung mathematischer Hilfsmittel eine bis ins Einzelne durchgebildete Theorie der wichtigsten physiologischen Probleme: der Assimilation der Pflanzen und Tiere, der Nervenarbeit, der Entstehung der tierischen Elektrizität, der Tätigkeit der Muskeln und Drüsen usw. Sie soll nach dem Wunsche des Verfassers die Grundlage bilden, auf der weitere praktische und theoretische Forschungen einzusetzen haben.

Die beiden Schriften eröffnen der naturwissenschaftlichen Forschung neue und aussichtsvolle Bahnen und sind für den Fachmann wie für den Laien von wesentlichstem Interesse.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung oder direkt vom Verlage.

Verlag von KARL J. TRÜBNER in STRASSBURG.

Soeben erschien:

Minerva.

JAHRBUCH DER GELEHRTEN WELT.

Begründet von

Dr. K. TRÜBNER.

Achtzehnter Jahrgang 1908—1909.

Mit dem Bildnis von Professor Dr. Theodor Kocher in Bern.

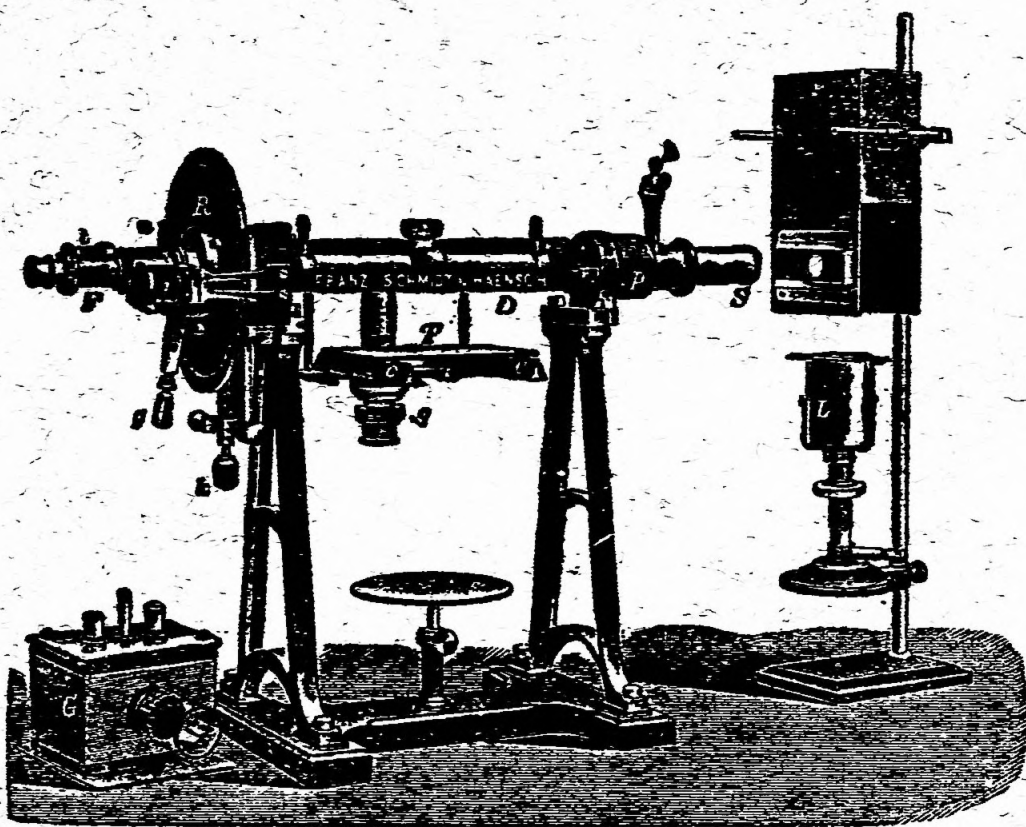
16°. LIV, 1360 Seiten. Preis in Halbpergament gebunden **15.—**

Dieses Jahrbuch stellt sich die Aufgabe, authentische Aufschlüsse zu geben über die Organisation und das wissenschaftliche Personal aller Universitäten der Welt, sowie aller technischen, tierärztlichen und landwirtschaftlichen Hochschulen, ferner über sonstige wissenschaftliche Institute: Bibliotheken, Archive, archäologische und naturwissenschaftliche Museen, Sternwarten, gelehrte Gesellschaften usw. Ein vollständiges Register über ca. 40 000 Namen ermöglicht es, die Adresse und das Amt jedes einzelnen Gelehrten festzustellen. Die intensiven internationalen Beziehungen auf wissenschaftlichem Gebiet haben das Jahrbuch hervorgerufen und ihm bereits eine weite Verbreitung gesichert.

Franz Schmidt & Haensch

Berlin S. 42, Prinzessinnenstraße 16.

Werkstätten für Präzisions-Mechanik und Optik.



Polarisationsapparat nach Landolt.

Polarisations-
apparate,
Spektralapparate,
Photometer,
Spektralphoto-
meter,
Kolorimeter,
sowie andere wissen-
schaftliche Instru-
mente für Labora-
toriumsgebrauch.

Preislisten kostenlos.

Verlag von **KARL J. TRÜBNER** in Straßburg.

Die chemischen Schutzmittel des Tierkörpers bei Vergiftungen.

Von **Emil Fromm**.

ao. Professor an der Universität Freiburg i. Br.

8°. IV, 32 S. 1903. Preis *M* 1.—

«Die in bemerkenswerter Kürze und Klarheit geschriebene Broschüre versucht ein Bild des chemischen Rüstzeuges zu geben, dessen sich der Tierkörper bei denjenigen Vergiftungen bedient, deren Verlauf man chemisch verfolgen kann»

Naturwissenschaftliche Wochenschrift. N. F. III. Nr. 23.

«Der Inhalt dieser Arbeit läßt sich kurz nicht wiedergeben. Wir empfehlen aber ihre Lektüre allen, die an toxikologisch-chemischen Fragen Interesse haben.»

Pharmaceutische Zeitung 1903, Nr. 86.

Wir erlauben uns ganz besonders auf den dieser Nummer beiliegenden Prospekt der Verlagsbuchhandlung **Ferdinand Enke** in **Stuttgart** hinzuweisen.

Partielle Hydrolyse einiger Proteine.

Von

Emil Abderhalden.

(Aus dem physiologischen Institute der tierärztlichen Hochschule, Berlin.)

(Der Redaktion zugegangen am 26. Dezember 1903.)

Für den stufenweisen Abbau der Proteine besitzen wir zurzeit noch wenig Erfahrung. Wir können nicht voraussehen, wann der Abbau so weit vorgeschritten ist, daß vornehmlich einfacher gebaute und doch noch aus mehreren Aminosäuren bestehende Produkte vorhanden sind. Bei der Hydrolyse durch proteolytische Fermente werden die einzelnen Aminosäuren verschieden rasch abgespalten. Es treten sehr bald neben «Peptonen» auch freie Aminosäuren auf. Diese stören bei dem Versuche, kompliziertere Produkte zu isolieren. Man erhält sehr leicht Gemische. Auch die Hydrolyse bei der Behandlung von Proteinen mit starken Säuren in der Kälte führt nicht zu einem gleichmäßigen Abbau. So findet man bei der Einwirkung von 70%iger Schwefelsäure oder von rauchender Salzsäure auf Seide neben in Wasser fast unlöslichen Produkten komplizierter Natur alle Abstufungen bis zu einfacher gebauten Polypeptiden. Auch freie Aminosäuren sind meistens, wenn auch nur in geringer Menge, vorhanden. Ein derartiges Gemenge zu entwirren, bietet große Schwierigkeiten und krystallisiert das möglichst gereinigte Produkt nicht, so ist es zurzeit fast unmöglich, es zu identifizieren und gar für seine Reinheit und Einheitlichkeit einzustehen. Auch die totale Hydrolyse eines solchen Produktes sagt uns nach letzterer Richtung wenig aus, denn es kann stets ein Gemisch isomerer Verbindungen vorliegen. Es ergibt sich zurzeit keine andere Möglichkeit, als den Versuch zu machen, durch partielle Hydrolyse von Eiweißstoffen Produkte von möglichst einfacher Zusammensetzung zu isolieren, für die durch

bestimmte Fällungsmethoden eine gewisse Reinigung angestrebt werden kann. Wir können derartige Produkte der totalen Hydrolyse unterwerfen und die Art und Quantität der an ihrem Aufbau beteiligten Aminosäuren bestimmen. Ferner können wir das Molekulargewicht solcher Produkte und ihre elementare Zusammensetzung feststellen. Gelingt es nicht, ein solches Produkt zu krystallisieren, und schlagen auch alle Versuche fehl, ein charakteristisches, gut definierbares Derivat darzustellen, so bleibt nichts anderes übrig, als die Eigenschaften des isolierten Körpers möglichst genau zu studieren und das Produkt durch all diese Momente möglichst genau zu charakterisieren. Erst die Synthese all der in Betracht kommenden Polypeptide führt hier zum Ziel. Gelingt es, eine Verbindung aufzubauen, die genau die gleiche Zusammensetzung und auch die gleichen Eigenschaften besitzt, so darf wohl der Beweis als geführt gelten, daß in der Tat ein bestimmtes Polypeptid vorgelegen hat. Bis zum Abschluß einer derartigen Untersuchung ist ein weiter Weg zurückzulegen. Erst mit der Identifizierung eines auf analytischem Wege erhaltenen Produktes mit dem entsprechenden synthetischen Polypeptid ergibt sich die Berechtigung, von einem isolierten Polypeptid zu sprechen. Es würde unzweifelhaft zu großen Unsicherheiten führen, wollte man «Peptone», über deren Aufbau nichts Sicheres bekannt ist, als Polypeptide bezeichnen, oder gar diese Bezeichnung auf alles, was nicht Aminosäure und nicht mehr Eiweiß ist, übertragen. Es ist im Interesse einer eindeutigen Darstellungsweise geboten, den Namen «Polypeptide» nur auf die synthetischen, wohl charakterisierten Verbindungen zu beschränken, und nur dann die in der Natur aufgefundenen oder durch künstliche partielle Hydrolyse von Eiweiß erhaltenen Produkte als «Polypeptide» zu bezeichnen, wenn sie mit solchen nach jeder Richtung identifiziert sind.

Es ist uns geglückt, aus Edestin aus Baumwollsamem und aus Keratin aus Schafwolle Produkte zu isolieren, die nach ihren Eigenschaften und vor allem nach ihrer Zusammensetzung und ihrem Molekulargewicht einen einfachen Aufbau zu haben scheinen. Es schien uns am aussichtsreichsten, aus dem Gemisch von Abbauprodukten, das man bei der partiellen Hydro-

lyse von Proteinen mit starken Säuren erhält, durch bestimmte Fällungsreaktionen eine Trennung herbeizuführen. Wir fahndeten zunächst auf Verbindungen, in denen Glutaminsäure oder Tryptophan oder Histidin enthalten sind. Diese Aminosäuren besitzen ganz typische Fällungsreaktionen und sie behalten diese auch in Verbindung mit anderen Aminosäuren — in gewissen Grenzen wenigstens — bei. Die erste Trennung führten wir stets mit Phosphorwolframsäure herbei. Es lassen sich mit Hilfe dieses Fällungsmittels einmal die meisten Aminosäuren und manche einfacher gebaute Produkte von komplizierter zusammengesetzten abtrennen. Im Filtrat des Phosphorwolframsäureniederschlages und aus dem beim Zerlegen des Niederschlages mit Baryt erhaltenen Produkten suchten wir dann eine weitere Trennung durch die typischen Fällungsmittel der genannten Aminosäuren zu bewirken.

Aus Edestin wurde ein Produkt erhalten, das Glutaminsäure und Tryptophan enthält, ein zweites weist Tryptophan, Glutaminsäure und Leucin auf, ferner ließ sich ein Körper abtrennen, der keine Spur von Tryptophan enthält, dagegen Tyrosin, Glykokoll und Leucin. Aus anderen Proteinen, z. B. aus Elastin, ferner aus Hämoglobin und aus Keratin haben wir gleichfalls Produkte isoliert, die unzweifelhaft eine einfachere Zusammensetzung zeigen. Es ist jedoch bis jetzt nicht geglückt, diese Produkte soweit zu reinigen, daß sie auch nach wiederholtem Fraktionieren eine konstante Zusammensetzung beibehielten. Eine reiche Erfahrung zeigt, daß nicht einmal die Übereinstimmung des Resultates der totalen Hydrolyse mit der elementaren Zusammensetzung und der Molekulargewichtsbestimmung ausreicht, um bei einem derartigen Körper von einer bestimmten Zusammensetzung zu sprechen. Wiederholt ließ sich ein anscheinend recht gut definierter Körper durch weitere Fraktionierung oder nochmaliges Fällen weiter zerlegen.

Die oben genannten Körper sind alle noch nicht synthetisch dargestellt, doch ist zu hoffen, daß sie bald zum Vergleiche vorliegen. Mit den Synthesen der tryptophanhaltigen Polypeptide analoger Zusammensetzung sind wir beschäftigt. Können wir somit über die Natur der genannten Körper noch nichts aussagen, so ist es dagegen gelungen, aus Elastin neben dem bereits

beschriebenen d-Alanyl-l-leucin ¹⁾ die isomere Verbindung l-Leucyl-d-alanin mit Sicherheit nachzuweisen und mit dem synthetischen Produkte zu identifizieren. Sie fand sich in der Mutterlauge des d-Alanyl-l-leucin.

Partielle Hydrolyse des Edestins aus Baumwollsaamen.

1000 g Edestin aus Baumwollsaamen wurden mit 5000 ccm 70 % iger Schwefelsäure 5 Tage bei 20° aufbewahrt. Das Edestin hatte sich nach kurzer Zeit völlig aufgelöst. Die braun gefärbte Flüssigkeit wurde zunächst mit der fünffachen Menge kalten Wassers verdünnt und durch Einstellen in Eis stärkere Erwärmung vermieden. Nun wurde die Schwefelsäure quantitativ mit Baryt entfernt. Vom Baryumsulfat wurde abfiltriert und der Niederschlag wiederholt mit kaltem Wasser durchgerührt und wieder filtriert. Die gesamten Filtrate wurden vereinigt und mit einem geringen Überschuß an Phosphorwolframsäure gefällt. Das Gesamtvolumen der Flüssigkeit betrug beim Fällen 30 l. Der Niederschlag wurde abgenutscht, sorgfältig mit Wasser gewaschen und wiederholt in der Reibschale mit kaltem Wasser durchgeknetet und dann wieder abgenutscht. Schließlich wurde er bei 300 Atmosphären Druck ausgepreßt, dann mit der zweifachen Menge seines Gewichtes an Baryt in der Reibschale zerrieben und schließlich das Gemenge 24 Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Der Phosphorwolframsäureniederschlag hatte sich nur zum Teil umgesetzt. Es wurde deshalb der Filtrerrückstand nochmals energisch mit Baryt zerrieben und das Gemenge wiederum 24 Stunden geschüttelt. Nachdem aus dem Filtrat des phosphorwolframsauren Baryums der Baryt quantitativ mit Schwefelsäure entfernt worden war, engten wir die gesamte Flüssigkeit unter vermindertem Druck auf 1 l ein. Sie gab intensive Biuretreaktion. Mit Bromwasser gab sie keine Färbung, wohl aber mit Glyoxylsäure und mit Millons Reagens. Mit Ammonsulfat zeigte sich bei vollständiger Sättigung eine deutliche Fällung.

¹⁾ Emil Fischer und Emil Abderhalden, Bildung von Polypeptiden bei der Hydrolyse der Proteine. Berichte der Deutsch. chem. Ges., Jg. XL, S. 3553, 1907.

Die Lösung wurde nunmehr in zwei Hälften geteilt. Die eine versetzten wir mit Schwefelsäure, bis sie 5% davon enthielt und fällten nun mit einem Überschuß einer 10%igen Quecksilbersulfatlösung in 5 volumenprozentiger Schwefelsäure. Es fiel ein voluminöser, flockiger Niederschlag. Er wurde abgesaugt, mit 5%iger Schwefelsäure gewaschen, dann in Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Vom Quecksilbersulfid wurde abfiltriert, der Schwefelwasserstoff verjagt und die Schwefelsäure quantitativ mit Baryt entfernt. Das Filtrat vom Baryumsulfat war wasserklar. Es gab mit Bromwasser keine Reaktion, wohl aber mit Glyoxylsäure und Schwefelsäure eine sehr intensive Violettfärbung. Mit Millons Reagens trat Rotfärbung ein, positiv war auch die Schwefelbleiprobe. Die Biuretreaktion war sehr ausgesprochen. Die gesamte Flüssigkeit wurde nunmehr unter vermindertem Druck völlig zur Trockene verdampft. Es hinterblieb eine zum Teil etwas gelblich gefärbte, schaumige Masse. Sie ließ sich leicht pulverisieren. Sie wurde in wenig kaltem Wasser gelöst, wobei ein Rückstand blieb. Die Lösung selbst war nicht klar. Sie opalescierte. Die konzentrierte Lösung fiel mit Ammonsulfat (Ganzsättigung) und nach Zusatz einer konzentrierten Kochsalzlösung und von etwas Salpetersäure trat ebenfalls eine flockige Fällung auf. Auch Tanninlösung bewirkte einen dichten Niederschlag. Er löste sich nur zum geringsten Teile im Überschuß des Fällungsmittels.

Das isolierte Produkt war unzweifelhaft noch unrein. Bei der partiellen Hydrolyse konnten große Mengen Tryptophan, ferner Glutaminsäure, Tyrosin, Leucin und Cystin nachgewiesen werden, außerdem schienen auch noch Basen (Arginin, Lysin) vorhanden zu sein. Zur weiteren Reinigung wurde das Produkt nochmals mit Quecksilbersulfat und zwar fraktioniert gefällt. Der zuerst auftretende Niederschlag war unbedeutend. Er war flockig und nahm auf dem Filter eine klebrige Beschaffenheit an. Die folgende Fällung war fast farblos und sah ganz pulvrig aus. Sie wurde nach erfolgtem Absaugen gründlich mit 5%iger Schwefelsäure gewaschen, der Niederschlag dann mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die Schwefelsäure mit Baryt quantitativ gefällt. Das unter vermindertem Druck zur Trockene verdampfte

Produkt gab immer noch eine positive, wenn auch schwache Schwefelbleiprobe. Die totale Hydrolyse ergab wieder dieselben Aminosäuren, wie bei der ersten Untersuchung.

Nunmehr fällten wir die wieder in Lösung gebrachte Substanz mit Silbernitrat, nachdem vorher die Lösung mit Ammoniak neutralisiert worden war. Der Niederschlag wurde abgesaugt, wiederholt mit Wasser verrieben und dann in Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat vom Schwefelsilber wurde unter vermindertem Druck stark eingeeengt und die Lösung dann mit Alkohol gefällt. Es fiel ein schwach gelb gefärbtes Pulver. Es wurde abfiltriert. Seine Lösung gab die gleichen Reaktionen, wie die schon geschilderten Produkte, nur fiel die Schwefelbleireaktion vollständig negativ aus, auch die Rotfärbung mit Millons Reagens war nicht mehr nachweisbar. Das so gewonnene Produkt wurde nunmehr der totalen Hydrolyse unterworfen. Es ließen sich Leucin, Glutaminsäure und Tryptophan nachweisen. Das letztere entfernten wir stets zuerst aus der Hydrolysenflüssigkeit durch Fällen mit Quecksilbersulfatlösung. Das Leucin wurde dann durch Kristallisation aus dem Filtrat der Fällung abgeschieden, und die Glutaminsäure wiesen wir zuletzt als salzsaures Salz nach. Die totale Hydrolyse wurde stets durch 10stündiges Kochen mit 25%iger Schwefelsäure herbeigeführt. Die erhaltenen Ausbeuten ließen keine bestimmten Schlüsse zu. Auch die Molekulargewichtsbestimmung führte zu keinem Ergebnis. Es ließ sich ferner zeigen, daß durch Umfällen offenbar verschiedene Körper getrennt werden konnten, und schließlich bewies das Verhalten gegen Phosphorwolframsäure unzweifelhaft, daß ein Gemisch vorlag. Wurde das Produkt in Wasser gelöst und nunmehr zur Lösung eine 5%ige Lösung von Phosphorwolframsäure zugegeben, so trat zunächst eine gallertartige Fällung auf, die das ganze Gefäß erfüllte. Bei weiterem Zusatz des Fällungsmittels ging ein Teil des Niederschlages wieder in Lösung, ein Teil blieb jedoch ungelöst. Erst wenn ein sehr großer Überschuß an Phosphorwolframsäure vorhanden war, ging schließlich alles in Lösung.

Wir benützten diese Beobachtung zu einer weiteren Trennung

des isolierten Produktes und zerlegten es durch fraktionierte Fällung mit Phosphorwolframsäure in zwei Fraktionen. Den schwerlöslichen Niederschlag setzten wir in bekannter Weise mit Baryt um und aus dem Filtrat des Phosphorwolframsäureniederschlages, das den im Überschuß des Fällungsmittels löslichen Teil des zuerst entstandenen Niederschlages enthielt, entfernten wir die Phosphorwolframsäure mit Baryt und den überschüssigen Baryt mit Schwefelsäure. Die Lösungen der beiden so getrennten Produkte wurden nunmehr unter vermindertem Druck eingedampft. Da die Rückstände in beiden Fällen eine dunkelgelbe Farbe angenommen hatten und etwas hygroskopisch waren, wurden sie zur weiteren Reinigung nochmals mit Quecksilbersulfat gefällt. Die nach dieser Operation wiedergewonnenen Produkte wurden nunmehr in Form farbloser Pulver erhalten. Das im Überschuß der Phosphorwolframsäure relativ leicht lösliche Produkt, das wir mit I bezeichnen wollen, war in Wasser leichter löslich als Produkt II = das im Überschuß der Phosphorwolframsäure schwer lösliche Präparat. Beide Präparate unterschieden sich scharf durch ihr Verhalten gegen eine gesättigte Ammonsulfat- und Kochsalzlösung und in manchen sonstigen Eigenschaften. Es seien die einzelnen Reaktionen einander gegenübergestellt.

	Präparat I.	Präparat II.
Biuretprobe:	schwach rötliche Färbung.	sehr intensive Rotfärbung
Millon:	negativ.	negativ.
Mit Bromwasser:	keine Färbung.	keine Färbung.
Mit Glyoxylsäure:	intensive Violettfärbung.	intensive Violettfärbung.
Schwefelbleiprobe	} negativ.	} negativ.
Mit Phosphorwolframsäure	} flockige, zum Teil körnige Fällung. Je nach der Art des Zusatzes der Phosphorwolframsäure ändern sich die Eigenschaften des Niederschlages. Bei raschem Zusatz einer konzentrierten Lösung treten gallertige Klumpen auf. Im Überschuß des Fällungsmittels löst sich der Niederschlag relativ leicht.	} gallertige Fällung. Der Niederschlag bildet einen zusammenhängenden Klumpen. Nach längerem Stehen kontrahiert er sich. Schwerlöslich im Überschuß des Fällungsmittels.

	Präparat I.	Präparat II.
Mit Quecksilbersulfat }	flockige Fällung.	flockige Fällung.
Mit gesättigter Ammonsulfatlösung bei Gansättigung }	schwache Trübung, kein Niederschlag.	reichlicher, flockiger Niederschlag.
Mit gesättigter Kochsalzlösung nach Zusatz von Salpetersäure }	keine Fällung.	reichlicher, flockiger Niederschlag.
Mit Tanninlösung }	dichte Fällung, zum Teil löslich im Überschuß.	dichter Niederschlag, unlöslich im Überschuß.

Erwähnt sei, daß wir bei der Untersuchung der Abbau-
produkte einer weiteren partiellen Hydrolyse von Edestin nach
dem gleichen Verfahren ein Präparat erhielten, das dem Präparat I
entsprach, dagegen gab die dem Präparat II entsprechende Frak-
tion eine intensive Schwefelbleireaktion. Es konnte auch bei
der totalen Hydrolyse dieses Präparates neben Tryptophan,
Leucin und Glutaminsäure Cystin isoliert werden, ferner ent-
hielt es Arginin. Offenbar war in diesem Falle die partielle
Hydrolyse weniger weit vorgeschritten als bei der eben er-
wähnten Untersuchung.

Von den erwähnten Präparaten I und II wurden je 5 g
der totalen Hydrolyse mit 25 % iger Schwefelsäure unterworfen.
Wir besaßen im ganzen von Präparat I 16,5 g und von Prä-
parat II 22,5 g. Wir verwendeten absichtlich je 5 g zur voll-
ständigen Aufspaltung, weil es uns bei Verwendung geringerer
Mengen wiederholt vorkam, daß die bei der totalen Hydrolyse
erhaltenen Produkte sich wegen ihrer geringen Menge nicht
genau genug identifizieren ließen.

Aus Präparat I erhielten wir 2,8 g Tryptophan und 1,85 g
Glutaminsäure. Andere Spaltungsprodukte ließen sich nicht
nachweisen. Die Bestimmung dieser beiden Aminosäuren erfolgte
in der Weise, daß wir das Hydrolysat verdünnten, bis es 5 %
Schwefelsäure enthielt. Nun wurde es mit Quecksilbersulfat-
lösung gefällt und der Niederschlag in bekannter Weise auf
Tryptophan verarbeitet. Trotz aller Sorgfalt gelang es uns
nicht, Verharzungsprodukte vollständig zu vermeiden. Das Fil-

trat der Quecksilberfällung wurde von Quecksilber und Schwefelsäure befreit und dann eingeeengt. Durch Einleiten von Salzsäure brachten wir die Glutaminsäure als salzsaures Salz zur Abscheidung.

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab die Werte 360, 352, 340, 362, 354.

Das Molekulargewicht eines aus Tryptophan und Glutaminsäure bestehenden Dipeptides beträgt 333.

Die Elementaranalyse des Präparats I gab folgende Zahlen:

0,2112 g Substanz gaben 0,4508 g CO₂ und 0,1063 g H₂O.

0,1002 » » » 10,9 ccm N (754 mm, 20°).

Berechnet für das aus 1 Molekül Tryptophan und 1 Molekül Glutaminsäure

Gefunden:

bestehende Dipeptid C₁₆H₁₉N₃O₅:

57,65% C, 5,70% H u. 12,61% N. 58,21% C, 5,63% H u. 12,57% N.

Die Mengen an Glutaminsäure und Tryptophan aus einem Glutaminsäure und Tryptophan enthaltenden Dipeptid betragen auf 5 g

berechnet:

gefunden:

3,06 g Tryptophan.

2,8 g Tryptophan.

2,20 » Glutaminsäure.

1,85 » Glutaminsäure.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß offenbar ein noch nicht ganz reines aus Tryptophan und aus Glutaminsäure bestehendes Präparat vorlag. Wir haben es nochmals über das Silbersalz gereinigt und es dann wieder der totalen Hydrolyse unterworfen. Wir verwendeten hierzu wiederum 5 g des Präparates. Wir erhielten 2,75 g Tryptophan und 1,98 g Glutaminsäure.

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab die Werte 316, 322, 320 und 325.

Das Präparat fing beim raschen Erhitzen im Kapillarröhrchen gegen 150° an zu sintern. Es zersetzte sich unter lebhaftem Aufschäumen gegen 162° (korr.).

In Wasser gelöst zeigte es $[\alpha]_{20}^D = +19,8^\circ$.

Die Elementaranalyse ergab:

0,2186 g Substanz gaben 0,4595 g CO₂ und 0,1091 g H₂O.

0,2145 » » » 23,0 ccm N (758 mm, 16°).

Berechnet für C₁₆H₁₉N₃O₅:

Gefunden:

57,65% C, 5,70% H u. 12,61% N. 57,32% C, 5,58% H u. 12,63% N.

Nach all diesen Daten scheint in der Tat eine Verbindung vorzuliegen, die nur aus Glutaminsäure und Tryptophan besteht, und welche die Zusammensetzung eines aus diesen Aminosäuren aufgebauten Dipeptides hat. Sobald die in Angriff genommene Synthese der beiden isomeren Dipeptide l-Tryptophyl-d-glutaminsäure und d-Glutamyl-l-tryptophan vollendet ist, wird ein sicheres Urteil über die isolierte Verbindung möglich sein. Erwähnt sei noch, daß das Produkt trotz aller Bemühungen nicht in Krystallform zu bringen war. Oft schien es, als ob mikroskopisch feine Nadelchen vorhanden wären. Eine deutlich krystallinische Struktur des ganzen Präparates war jedoch nicht zu sehen.

Das oben erwähnte, mit Phosphorwolframsäure fällbare, im Überschuß des Fällungsmittels nur schwer lösliche Produkt (Präparat II) wurde ebenfalls zunächst auf seine Zusammensetzung geprüft. Bei der totalen Hydrolyse erhielten wir Leucin, Glutaminsäure und Tryptophan. Wir schieden zunächst das letztere als Quecksilberverbindung ab und aus dem von gelöstem Quecksilber und von Schwefelsäure befreiten Filtrat der Fällung isolierten wir das Leucin durch Krystallisation und die Glutaminsäure als salzsaures Salz. Wir erhielten bei Verwendung von 5 g des Produktes 1,90 g Tryptophan, 1,50 g Leucin und 1,42 g Glutaminsäure.

Ein aus diesen drei Aminosäuren bestehendes Tripeptid würde geben: 2,29 g Tryptophan, 1,55 g Leucin und 1,64 g Glutaminsäure.

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab schwankende Werte: 480, 476, 460, 454, 440, 472. Es mag dies darauf beruhen, daß das Präparat in Wasser nicht ganz klar löslich war. Für das genannte Tripeptid berechnet sich das Molekulargewicht auf 446. Die Elementaranalyse des Produktes gab leider keine gut stimmenden Werte. Der Kohlenstoffgehalt war um 0,8 zu hoch und der Wasserstoffgehalt um 0,6 zu niedrig. Wir haben das Präparat wiederholt mit Quecksilbersulfat gefällt und auch die Reinigung über das Silbersalz versucht. Es gelang uns jedoch nicht, bessere Analysenzahlen zu erhalten. Da sowohl der Zersetzungspunkt des Präparates als auch das spezifische Drehungsvermögen sich bei wiederholtem Umfällen stets

änderten, und es auch gelang, durch fraktioniertes Fällen Produkte zu isolieren, die zwar bei der totalen Hydrolyse ganz ähnliche Werte und stets dieselben Aminosäuren gaben, die jedoch unter sich ganz verschiedene Zersetzungspunkte aufwiesen, halten wir es für sehr wahrscheinlich, daß entweder das Präparat unrein war und Beimengungen enthielt, oder aber, daß ein Gemisch isomerer Verbindungen vorlag. Es ist uns bis jetzt nicht geglückt, diese Frage zu entscheiden, und wir müssen abwarten, bis die entsprechenden Tripeptide dargestellt sind. Auch diese Synthesen sind im Gange. Dieses Beispiel beweist, wie außerordentlich schwierig es ist, ein komplizierter gebautes Abbauprodukt aus Eiweiß in seinem Aufbau aufzuklären, ja es gelingt nicht einmal, ein aus zwei Aminosäuren aufgebautes Produkt mit Bestimmtheit zu identifizieren, wenn es nicht kristallisiert und das entsprechende synthetische Polypeptid noch nicht bekannt ist.

Ein weiteres, wie es scheint, relativ einfach zusammengesetztes Abbauprodukt haben wir aus dem ursprünglichen, mit Phosphorwolframsäure fällbaren, jedoch mit Quecksilbersulfat nicht gefallenen Teil isoliert. Wir entfernten aus dem Filtrate des Quecksilbersalzes das gelöste Quecksilber mit Schwefelwasserstoff und die Schwefelsäure mit Baryt. Das Filtrat vom Baryumsulfat wurde unter vermindertem Druck zur Trockene verdampft, der gelb gefärbte, zum Teil sirupöse Rückstand in wenig Wasser gelöst und in absoluten Alkohol eingetragen. Auf diese Weise ließ sich ein in wässrigem Alkohol lösliches Produkt von einem unlöslichen trennen. Das lösliche Produkt ließ sich nur schwer in die feste Form überführen. Es war stark hygroskopisch. Erwähnt sei, daß dieses Präparat sowohl, wie alle übrigen aus diesem Teil des Hydrolysates gewonnenen, keine Spur einer Tryptophanreaktion gab. Der in wässrigem Alkohol unlösliche Teil ließ sich leicht in Pulverform bringen. Es bestand unzweifelhaft aus einem Gemisch verschiedener Abbauprodukte. Es ging dies ohne weiteres aus dem Verhalten gegenüber verschiedenen Reagenzien hervor. Auch hier war ein Teil leicht im Überschuß der Phosphorwolframsäure löslich, während ein Teil erst bei Zusatz von sehr viel Phosphorwol-

framsäure in Lösung ging. Setzte man zu der wässerigen Lösung des Rohproduktes eine 5%ige Lösung von Phosphorwolframsäure, so trat zunächst eine voluminöse, klumpige Fällung auf. Der ganze Inhalt des Reagenzglases erstarrte. Fügte man mehr Phosphorwolframsäure zu, so ging ein großer Teil des Niederschlages in Lösung. Ein Teil blieb ungelöst. Er ging erst in Lösung, wenn ganz große Mengen von Phosphorwolframsäurelösung zugefügt wurden. Wir haben vorläufig nur den letzteren Anteil des isolierten Rohproduktes untersucht. Er gab nach wiederholtem Umfällen mit Alkohol aus wässriger Lösung folgende Reaktionen: Ausgesprochene, violettrote Biuretreaktion, positive Millonsche Reaktion, Schwefelbleiprobe negativ, mit Bromwasser und mit Glyoxylsäure keine Färbung, mit gesättigter Ammonsulfatlösung bei Ganzsättigung flockige Fällung, ebenso mit konzentrierter Kochsalzlösung nach Zusatz von etwas Salpetersäure, mit wässriger Tanninlösung weiße, flockige Fällung, Niederschlag unlöslich im Überschuß des Fällungsmittels. Mit Silbernitratlösung trat keine Fällung ein.

Daß auch hier wenigstens nach einer Richtung eine gute Trennung erfolgt war, beweist der Umstand, daß der im Überschuß der Phosphorwolframsäure leicht lösliche Anteil mit Millons Reagens nur eine ganz schwache Rosafärbung gab, während der erwähnte, im Überschuß der Phosphorwolframsäure schwer lösliche Anteil eine sehr intensive Rotfärbung zeigte, ferner fiel das erstere Produkt mit Silbernitrat und enthielt große Mengen von Glutaminsäure, während das letztere Präparat keine Glutaminsäure enthielt.

Die totale Hydrolyse des oben genannten Produktes ergab Tyrosin, Leucin und Glykokoll, wahrscheinlich waren auch Valin und Alanin vorhanden. Wir versuchten nun eine weitere Trennung durch die Verdauung des Präparates mit aktiviertem Pankreassaft herbeizuführen. Das Tyrosin wurde sehr rasch abgespalten. Es gelang schließlich, alles Tyrosin zu entfernen und ein tyrosin-freies Produkt zu gewinnen. Es bestand jedoch unzweifelhaft aus einem Gemisch von freien Aminosäuren und komplizierteren Produkten. Die mit dem Pankreassaft eingeführten Stoffe erschwerten die Reinigung sehr. Der Versuch, die freien Amino-

säuren als Ester abzutrennen, führte auch nicht zum Ziele, indem der nicht destillierbare Teil keine Neigung zum Krystallisieren zeigte. Da unsere Kenntnisse über das Verhalten der Ester der höheren Polypeptide noch gering sind, gewann diese Art der Untersuchung zum vornherein eine gewisse Unsicherheit. Wir haben ferner versucht, das isolierte Produkt durch gelindes Erwärmen mit Baryt weiter zu spalten. Es traten jedoch auch hier bald freie Aminosäuren auf. Auch die weitere partielle Hydrolyse mit 70%iger Schwefelsäure führte zu keinem Ziel. Es blieb uns schließlich nichts anderes übrig, als die wässrige Lösung des erwähnten Produktes mit Alkohol fraktioniert zu fällen. Wir benützten die Intensität der Millonschen Reaktion, um zu entscheiden, ob eine Trennung in verschiedene Körper erfolgt war. In der Tat gaben die zuerst gefällten Produkte eine viel intensivere Reaktion mit Millons Reagens, als die später fallenden. Die isolierten Produkte erwiesen sich fast alle als Gemische, wenigstens gab die totale Hydrolyse Ausbeuten an Aminosäuren, die mit keinen berechneten Werten in Einklang zu bringen waren. Einzig das in wässrigem Alkohol am schwersten lösliche Produkt scheint aus nur drei Aminosäuren zu bestehen. Wenigstens ließen sich neben Tyrosin, Leucin und Glykokoll keine anderen Aminosäuren nachweisen. Ferner stimmen auch die gefundenen Mengen an den einzelnen Aminosäuren mit den auf ein Tripeptid berechneten annähernd überein und schließlich steht auch die Molekulargewichtsbestimmung in Übereinstimmung mit der angenommenen Zusammensetzung. Auch die Analyse des isolierten Produktes gab gute Annäherungswerte.

Zur totalen Hydrolyse verwendeten wir 5 g Substanz. Sie wurde auch hier durch zehnstündiges Kochen mit 25%iger Schwefelsäure herbeigeführt. Nach Entfernung der Schwefelsäure mit Baryt wurde die Flüssigkeit eingeeengt und das Tyrosin abgeschieden. Seine Menge betrug 2,75 g. Die Mutterlauge wurde weiter eingeeengt, es erfolgte bald wieder Krystallisation. Während die ersten Abscheidungen das Aussehen und den Geschmack von Leucin hatten, erschienen zuletzt Krystallfraktionen, die keinen einheitlichen Eindruck machten. Da wir vermuteten, daß noch Valin vorhanden sei, verwandelten wir alle aus der

Mutterlauge des Tyrosins abgeschiedenen Krystallfraktionen durch Kochen mit überschüssigem Kupferoxyd in das Kupfersalz. Es schied sich aus der heißen Lösung nach Entfernung des ungelösten Kupferoxyds zum größten Teil als blaßblaues Salz ab. Wir stellten drei Krystallfraktionen her und bestimmten in jeder einzelnen den Gehalt an Kupfer. Die erste enthielt 19,8% Cu, die zweite 19,9% Cu und die dritte 20,1% Cu. Für Leucinkupfer ist berechnet 19,6% Cu. Diese isolierten Kupfersalze enthielten somit unzweifelhaft Leucin und höchstens geringe Mengen von anderen Aminosäuren und speziell von Valin. Die Mutterlauge der letzten Abscheidung gab auch beim starken Einengen keine Abscheidung von Kupfersalz mehr. Sie wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff von gelöstem Kupfer befreit und das Filtrat vom Kupfersulfid mit der Mutterlauge der letzten oben erwähnten Leucinfraction vereinigt. Die Lösung wurde zur Trockene verdampft und der Rückstand zur Abscheidung des Glykokolls als Glykokollesterchlorhydrat verestert. Die letzte Mutterlauge vom Glykokollesterchlorhydrat wurde zur Trockene verdampft, die Ester in Freiheit gesetzt und destilliert. Es gingen nur Spuren über, so daß wir wohl annehmen dürfen, daß neben dem Glykokoll kaum in Betracht kommende Mengen anderer Aminosäuren und speziell von Alanin vorhanden waren. Die Ausbeute an Leucin betrug 1,6 g und an Glykokoll 0,8 g.

Für ein aus 1 Glykokoll, 1 Leucin und 1 Tyrosin bestehendes Tripeptid berechnet sich der Gehalt an den drei Aminosäuren, wie folgt (auf 5 g Tripeptid berechnet):

1,0 g Glykokoll,
1,9 g Leucin,
2,6 g Tyrosin.

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab folgende Werte: 325, 332, 340, 320, 338, 345. Für das genannte Tripeptid ist das berechnete Molekulargewicht = 341.

Die Elementaranalyse ergab:

0,1168 g Substanz gaben 0,2486 g CO₂ und 0,0791 g H₂O.

0,1042 » » » 10,5 ccm N (762 mm, 18°).

Berechnet für C₁₇H₂₅N₃O₅:

Gefunden:

58,18% C, 7,12% H u. 11,97% N. 58,05% C, 7,47% H u. 11,85% N.

Das Präparat zeigte in wässriger Lösung $[\alpha]_{20}^D = -4,8^\circ$.

Beim raschen Erhitzen im Kapillarröhrchen fing es gegen 180° an sich zu bräunen und gegen 205° (korr.) zersetzte es sich zu einer schaumigen Masse. Das Präparat zeigte all die oben für das Rohprodukt beschriebenen Reaktionen. Eine Ausnahme macht nur die Fällung mit Ammonsulfat und mit Kochsalzlösung. Während das Rohprodukt mit gesättigter Ammonsulfatlösung und mit gesättigter Kochsalzlösung nach Zusatz von Salpetersäure einen dichten, flockigen Niederschlag gegeben hatte, fiel nunmehr nur noch ein ganz geringer Teil. Der Ausfall dieser Reaktion scheint uns zu beweisen, daß trotz der guten Übereinstimmung der Analysenresultate und der Molekulargewichtsbestimmung mit den theoretisch für das entsprechende Tripeptid berechneten Werten das isolierte Produkt unrein ist. Es ist möglich, daß es aus isomeren Verbindungen besteht, es ist jedoch auch nicht ausgeschlossen, daß es mit anderen Abbauprodukten verunreinigt ist. Der Versuch, durch weitere partielle Hydrolyse zu einem Dipeptid zu gelangen, war nicht erfolgreich. Wir versuchten die Hydrolyse des isolierten Produktes durch Fermente im Polarisationsrohr zu verfolgen. Die Drehung ging zunächst auf 0° zurück und dann trat schwache Rechtsdrehung auf.

Da die synthetisch dargestellten, aus Glykokoll, l-Leucin und l-Tyrosin bestehenden Tripeptide zurzeit noch unbekannt sind, so ist eine exakte Identifizierung des isolierten Produktes unmöglich, und wir können vorläufig nur von einem Abbauprodukte sprechen, das fast und vielleicht ganz ausschließlich aus l-Tyrosin, l-Leucin und Glykokoll besteht. Leider sind bei Produkten, die keine spezifischen Fällungsreaktionen zeigen, die Isolierungsmethoden keine exakten, d. h. das Auffinden von einigermaßen gut definierbaren Abbauprodukten ist dem Zufall überlassen und erfordert sehr viel Arbeit. Wir hoffen, für die tyrosinhaltigen Abbauprodukte ein Abscheidungs- und Trennungsmittel durch Einführung von Halogen, speziell von Jod, zu erhalten. Die bis jetzt nach dieser Richtung ausgeführten Versuche ergeben die Möglichkeit, alle tyrosinhaltigen Spaltprodukte in Form ihrer schwerlöslichen Jodverbindungen zu entfernen, um so zu tyrosinfreien Produkten zu gelangen. Wir werden über diese Versuche später berichten.

Ein weniger gut charakterisiertes Abbauprodukt haben wir aus der Schafwolle ebenfalls durch Fällung mit Phosphorwolframsäure und Silbernitrat erhalten. Es enthält Cystin, Glutaminsäure und Tyrosin. Ferner gelingt es, durch Fällung mit Sublimat und weitere Trennung durch Fällen mit Phosphorwolframsäure aus Hämoglobin Produkte zu gewinnen, die neben Histidin große Mengen Leucin enthalten. Keines dieser Produkte konnte zur Krystallisation gebracht werden, auch ist es in keinem Falle geglückt, das Resultat der totalen Hydrolyse, die Molekulargewichtsbestimmung und die Werte der Elementaranalyse unter einander in Einklang zu bringen. Es lagen unzweifelhaft Gemische vor. Es gelingt mit Leichtigkeit durch fraktioniertes Fällen mit den spezifischen Fällungsmitteln ganz farblose, an der Luft ganz beständige Produkte von zum Teil ziemlich hohem Molekulargewicht darzustellen. Auch aus Elastin haben wir eine ganze Reihe verschiedener Abbauprodukte gewonnen. Sie enthalten fast alle viel Glykokoll und Leucin und ferner liefern sie fast durchweg bei der totalen Hydrolyse Prolin. Mit Ausnahme der früher beschriebenen Dipeptide¹⁾ ist es nicht geglückt, ein komplizierter gebautes Abbauprodukt zu identifizieren, dagegen haben wir aus den Mutterlaugen des früher beschriebenen d-Alanyl-l-leucins die isomere Verbindung, das l-Leucyl-d-alanin durch einfache Krystallisation gewonnen. Das isolierte Produkt schmilzt gegen 257° (korr.) und zeigt in methylalkoholischer Lösung $[\alpha]_{20}^D = + 20,81^\circ$.

0,3112 g Substanz in Methylalkohol gelöst. Gesamtgewicht der Lösung 6,5112 g. $\alpha = + 1,60^\circ$ im 2 dm-Rohr bei Natriumlicht. $d = 0,8042$.

Die bei 100° im Vakuumtrockenapparat getrocknete Substanz gab folgende Werte:

0,1428 g Substanz gaben 0,2798 g CO₂ und 0,1172 g H₂O.

0,1842 » » » 22,5 ccm N (758 mm, 20°).

Berechnet für C₉H₁₈N₂O₃:

Gefunden:

53,41% C, 8,97% H u. 13,89% N. 53,43% C, 9,12% H u. 14,19% N.

¹⁾ Emil Fischer und Emil Abderhalden, Bildung von Polypeptiden bei der Hydrolyse der Proteine. Berichte d. Deutsch. chem. Ges., Jg. XL, S. 3553, 1907.

Die vollständige Hydrolyse von 0,75 g Dipeptid durch 12stündiges Kochen mit 5 ccm 25%iger Schwefelsäure ergab 0,42 g l-Leucin und 0,30 g d-Alanin. Das erstere wurde durch das Kupfersalz identifiziert und von dem letzteren bestimmten wir sein spezifisches Drehungsvermögen.

0,1528 g salzsaures Alanin in Wasser gelöst. Gesamtgewicht der Lösung 4,8215 g. $\alpha = + 0,30^\circ$. $[\alpha]_D^{20^\circ} = + 9,48^\circ$.

Das synthetisch dargestellte l-Leucyl-d-alanin zeigt $[\alpha]_D^{20^\circ} = + 23,5^\circ$ in methyl-alkoholischer Lösung und schmilzt gegen 257° .¹⁾ Das isolierte Produkt stimmte auch in den sonstigen Eigenschaften mit dem synthetischen Dipeptid sehr gut überein, so daß es keinem Zweifel unterliegen kann, daß l-Leucyl-d-alanin vorgelegen hat.

¹⁾ Emil Fischer, Synthese von Polypeptiden, XV. Berichte d. Deutsch. chem. Ges., Jg. XXXIX, S. 2916, 1906.