

Gewinnung von 3,5-Dijodtyrosin aus Jodeiweiß.

II. Mitteilung.

Gewinnung desselben aus Jodglidin.

Von

Adolf Oswald.

(Aus dem agrikulturchemischen Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums in Zürich.)

(Der Redaktion zugegangen am 16. Februar 1911.)

Vor kurzem habe ich an dieser Stelle¹⁾ gezeigt, daß sich durch Barytspaltung aus einem Jodeiweißpräparat des Handels, dem Jodalbacid, 3,5-Dijodtyrosin gewinnen läßt. Für die Kenntnis der Jodeiweißkörper war es von Interesse, auch andere Jodeiweißarten nach derselben Richtung hin zu untersuchen. Ich habe hierzu zunächst das Jodglidin gewählt, ein von der Firma V. Klopfer in Dresden aus Weizeneiweiß dargestelltes Jodeiweißpräparat, das den Angaben der Firma zufolge 9,18% Jod in organischer Bindung enthält. Herrn Dr. V. Klopfer sei auch an dieser Stelle für die liebenswürdige Überlassung des Materials bestens gedankt.

Jodglidin hat vor kurzem Neuberg²⁾ abzubauen versucht, ohne jedoch bezüglich der Gewinnung eines einfachen jodhaltigen Spaltproduktes zu einem entscheidenden Ergebnis gelangt zu sein.

Auf nachfolgend beschriebene Weise ist es mir nun gelungen, 3,5-Dijodtyrosin auch aus diesem Jodeiweißpräparat darzustellen.

Wie der Leser sehen wird, gestaltet sich die Gewinnung

¹⁾ Ad. Oswald, Gewinnung von 3,5-Dijodtyrosin aus Jodeiweiß, Diese Zeitschrift, Bd. LXX, S. 310 (1911).

²⁾ C. Neuberg, Beobachtungen an Jodproteinen, Biochem. Zeitschrift, Bd. XXVII, S. 261 (1910).

noch einfacher als beim Jodalbacid; auch ist die Ausbeute größer als dort.

85 g lufttrockenes Jodglidin wurden mit 272 g alkali-freiem Baryt in 800 ccm Wasser in einem Rundkolben unter Rückflußkühlung 22 Stunden in schwachem Sieden erhalten. Die Menge des Baryts war so berechnet, daß auch in der Siedehitze die Lösung damit gesättigt war. Nach 8, 14 und 22 Stunden wurden kleine Proben entnommen und darin der Ausfall der Biuretreaktion geprüft. Nach 8 Stunden erhielt ich eine blaßrotviolette Färbung. Nach 14 Stunden fiel die Reaktion negativ aus. In allen 3 Proben wurde das Verhältnis des festgebundenen zum abgespaltenen Jod bestimmt. Dabei ergab sich folgendes in tabellarischer Übersicht angeordnet:

Proben	Festgebundenes Jod in %	Als Jodwasserstoff abgespaltenes Jod in %
I	21,85	78,15
II	23,39	76,61
III	24,49	75,51

Wie man sieht, sind schon nach 8 Stunden Erhitzens $\frac{1}{3}$ des Jods als Jodwasserstoff abgespalten worden, und die Menge nimmt nicht mehr zu, selbst nicht nach 22stündiger Siedezeit. D. h. es wird schon nach 8stündigem Erhitzen so viel Jod aus seiner organischen Bindung losgetrennt, als sich selbst durch 22stündiges Sieden abspalten läßt. Die geringe relative Zunahme des organisch gebundenen Jods von Präparat I bis zu Präparat III dürfte nicht auf eine prinzipielle Erscheinung zurückzuführen sein, da ich sie bei anderen Versuchen nicht beobachtete.

Analytische Daten. 7 ccm der Probe I wurden mit Wasser auf 21 ccm verdünnt und in 7 ccm das Gesamtjod durch Veraschen bestimmt (die Jodbestimmungen geschahen alle nach dem in meinen früheren Mitteilungen geschilderten Verfahren). Verbraucht wurden 24 ccm einer Thiosulfatlösung, von welcher 1 ccm 0,0009333 g Jod entspricht, also gleich 0,02239 g J, was mit dem Verdünnungsfaktor 3 multipliziert 0,06717 g ergibt, oder für 10 ccm der ursprünglichen Lösung 0,09595 g J. — 10 ccm der gleichen auf das Dreifache verdünnten Lösung wurden mit ausgekochter starker und dann auf die Hälfte mit Wasser verdünnter Salpetersäure angesäuert und mit einer Silbernitratlösung bis auf 15 ccm angefüllt. Aus dem vom ausgeschiedenen Jodsilber getrennten Filtrat

wurde das überschüssige Silber mit Schwefelwasserstoff entfernt und in 10 ccm des gewonnenen Filtrats das Jod bestimmt. Verbraucht wurden 5 ccm Thiosulfatlösung, was bei Umrechnung mit dem Verdünnungsfaktor 3 und mit dem aus der Verdünnung mit den Reagenzien sich ergebenden Faktor 0,02097 g J entspricht. Aus den beiden Jodzahlen berechnet sich 21,85% festgebundenes und 78,15% als Jodwasserstoff vorhandenes Jod.

Probe II wurde ähnlich behandelt. 7 ccm der auf das Dreifache verdünnten Lösung verbrauchten 25,9 ccm Thiosulfatlösung = für 10 ccm der nicht verdünnten Lösung 0,10359 g J. — 10 ccm der gleichen Lösung wurden mit den Reagenzien auf 16 ccm verdünnt und in 12 ccm des Filtrates das Jod bestimmt. Verbraucht wurden 6,5 ccm Thiosulfatlösung = für 10 ccm der ursprünglichen, nicht verdünnten Lösung 0,02424 g J. Daraus berechnet sich das Verhältnis: 23,39% festgebundenes und 76,61% als HJ abgespaltenes J.

Probe III. 7 ccm der auf das Dreifache verdünnten Lösung verbrauchten 25,4 ccm Thiosulfatlösung = für 10 ccm der ursprünglichen, nicht verdünnten Lösung 0,10159 g J. — 5 ccm der ursprünglichen Lösung wurden mit Wasser auf 15 ccm und alsdann mit den Reagenzien auf 22 ccm verdünnt. In 17 ccm des Filtrates wurde das Jod bestimmt. Verbraucht wurden 10,3 ccm Thiosulfatlösung = nach Umrechnung mit den Verdünnungsfaktoren 0,024886 g J für 10 ccm der ursprünglichen Lösung. Daraus berechnet sich das Verhältnis: 24,49% festgebundenes und 75,51% als HJ abgespaltenes Jod.

Die braungelbe Zersetzungslösung wurde noch heiß durch ein Filter geschickt und dadurch von einem Bodensatz befreit, der größtenteils aus Baryumcarbonat bestand. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbad etwas eingeeengt und anderen Tags von auskrystallisiertem Ätzbaryt befreit. Darauf wurde es mit Wasser etwas verdünnt und mit ausgekochter Salpetersäure (1 Teil konzentrierte Säure und 4 Teile Wasser) bis zur positiven Kongoreaktion angesäuert, alsdann Silbernitratlösung hinzugefügt und von dem abgeschiedenen Jodsilber abfiltriert.

Das Filtrat wurde mit starkem Ammoniak eben schwach alkalisch gemacht und dann abwechslungsweise Silbernitrat und Ammoniak so lange hinzugesetzt, als noch ein flockiger, weißer Niederschlag entstand. Dieser wurde abgenutscht, alsdann mit Wasser verrieben und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der Schwefelsilberniederschlag wurde abgenutscht und das deutlich sauer reagierende, hellgelbe Filtrat auf dem Wasserbad bei gelinder Wärme etwas eingeeengt. Anderen Tags waren der Boden und die Wände des Gefäßes mit braunen, mohnkorn-

großen Drüsen bedeckt, die unter dem Mikroskop als aus den für das 3,5-Dijodtyrosin charakteristischen wetzsteinförmigen Krystallen bestehend sich erwiesen. Die Ausbeute betrug 0,7 g. Beim weiteren Einengen schieden sich noch 0,2 g aus. Die Krystalldrüsen wurden in verdünntem Ammoniak gelöst, in dem sie sich leicht lösten, und aus der filtrierten Lösung mit verdünnter Essigsäure gefällt, wobei die gleichen, diesmal weißen Krystalle ausfielen. Ihr Schmelzpunkt betrug 203° (unkorr.), ihr Jodgehalt $58,41\%$.

0,1310 g Substanz ergaben 0,1416 g AgJ = 0,07652 g J = $58,41\%$ J.
Berechnet für $C_9H_9O_2NJ_2$: $58,66\%$.

Damit war erwiesen, daß es sich um 3,5-Dijodtyrosin handelte.

Durch Behandeln der Mutterlauge mit Phosphorwolframsäure, ähnlich wie in der I. Mitteilung angegeben, ließen sich noch weitere 0,25 g gewinnen. Die Gesamtausbeute betrug somit 1,15 g. Da ich von 85 g Jodglidin ausgegangen war, ergibt dies eine Ausbeute von $1,3\%$ des Ausgangsmaterials, und da dieses 9,18 g J enthält, waren $7,3\%$ des Jods in Form von Jodtyrosin gefunden worden.