

Weitere Beiträge zur Kenntnis von methylierten Polypeptiden. Betain des Diglycyl-glycins.

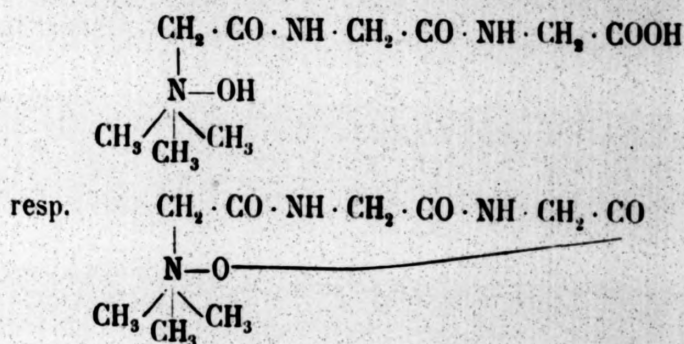
Von

Emil Abderhalden und Karl Kautzsch.

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

(Der Redaktion zugegangen am 17. August 1911.)

In der früheren Mitteilung ist die Darstellung von Trimethyl-leucyl-glycin aus dl-Leucyl-glycin und Jodmethyl beschrieben worden. Wir haben die Versuche fortgesetzt und zunächst aus Chloracetylglycyl-glycin und Trimethylamin das Trimethyl-diglycyl-glycin gleich Betain-glycyl-glycyl-glycin gewonnen:



Von dieser Verbindung haben wir das Platinsalz und zur weiteren Identifizierung noch den Ester dargestellt. Während bei den beschriebenen Betainen die Darstellung keine Schwierigkeiten bereitete, hatten wir bei einer ganzen Anzahl von Polypeptiden unter den gleichen Bedingungen Mißerfolge. So trat z. B. beim Versuche, Chloracetylalanin mit Trimethylamin zu methylieren, Spaltung ein; wenigstens erwies sich das isolierte methylierte Produkt als Betain. Ein ähnliches Resultat wurde bei einem Methylierungsversuch von Chloracetyl-l-tyrosin mittels Trimethylamins erhalten.

Beim Versuche, Glycyl-glycin mit Methyljodid zu methylieren, erhielten wir gleichfalls Betain.

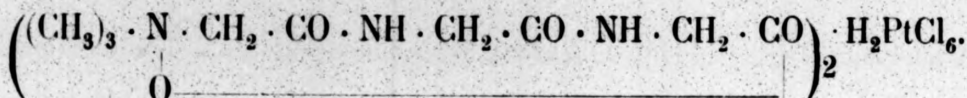
¹⁾ Emil Abderhalden und Karl Kautzsch, Beitrag zur Kenntnis methylierter Polypeptide. Diese Zeitschrift, Bd. 72, S. 44 [1911].

Bei der Darstellung der Betaine aus Polypeptiden resp. den entsprechenden Halogenacylverbindungen und auch bei den Methylierungen von Aminosäuren stießen wir insofern noch auf Schwierigkeiten, als die über das Phosphorwolframat gereinigten Produkte sich oft noch als jodhaltig erwiesen. Da bei der Veraschung Kali zurückblieb, so ist wohl anzunehmen, daß die schon von Körner und Menozzi¹⁾ beobachteten Jodkali-Additionsverbindungen vorlagen.

Wir haben die Darstellung methylierter Polypeptide unternommen, um festzustellen, wie sich diese bei der Hydrolyse mit Säuren verhalten. Zunächst versuchten wir das Trimethyl-dl-leucyl-glycin durch zweistündiges Kochen mit rauchender Salzsäure zu spalten. Bei der Aufarbeitung des Hydrolysates konnten wir einen großen Teil des angewandten Betains unverändert wiedergewinnen. Ein besseres Resultat erhielten wir, als wir das Betain des Diglycyl-glycins 15 Stunden mit rauchender Salzsäure kochten. Die Spaltung war eine vollständige. Neben Glykokoll, das wir als Esterchlorhydrat abschieden, konnten wir das gewöhnliche Betain identifizieren. Dieser Befund ergibt die Möglichkeit, betainartige Verbindungen bei der Hydrolyse von Eiweißkörpern aufzufinden. Nach den bisherigen Erfahrungen ist die Wahrscheinlichkeit, daß unter den Eiweißspaltungsprodukten sich Betaine vorfinden, gering.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Betains des Diglycyl-glycins aus Chloracetyl-glycyl-glycin und Trimethylamin; Isolierung als Platinsalz:



Nach unseren verschiedenartig angestellten Versuchen verfährt man zur Darstellung des Diglycyl-glycin-betains am besten, wie folgt:

6 g Chloracetyl-glycyl-glycin werden mit 60 ccm einer methylalkoholischen Trimethylaminlösung, die reichlich 2 g

¹⁾ Körner und Menozzi, Gazz. chim. ital., Bd. 13, S. 351.

Trimethylamin gelöst enthält (berechnet für 1 Mol. = 1,70 g), im Rohr 6 Stunden im Wasserbad erhitzt. Die Lösung wird, falls sie noch eine sehr geringfügige Menge ungelöster Substanz enthält nach dem Filtrieren auf dem Wasserbade eingeengt, wieder mit Methylalkohol bis ca. 30 cm verdünnt und dann mit einer zehnpromzentigen alkoholischen Platinchloridlösung, der einige Tropfen Salzsäure zugefügt sind, versetzt. Es entsteht hierauf zunächst eine schmierige rotgelbe Fällung, die jedoch, besonders beim Reiben und Kühlen, bald krystallinisch erstarrt. Man saugt ab, wäscht mit Methylalkohol und trocknet bei ca. 110°. Man erhält so 10,95 g orangegelbe Krystalle des Betain-glycyl-glycyl-glycins = Platinsalzes, die gegen 170° schmelzen und sich bei etwas höherer Temperatur zersetzen. Die Ausbeute beträgt 84 bis 85% der Theorie.

Zur Reinigung wird das Produkt aus der 25fachen Menge 80%igen Alkohols umkrystallisiert, wobei nur ein sehr geringer Substanzverlust eintritt. Das im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure zur Konstanz getrocknete Salz verlor beim Erhitzen auf 105° nicht mehr an Gewicht.

I. 0,2866 g Substanz lieferten 0,0640 g Pt.

II. 0,1948 g » » 0,0437 g Pt.

Berechnet für $(C_9H_{17}O_4N_3)_2 \cdot H_2PtCl_6$ (Molgew. 872):
22,37% Pt.

Gefunden: I. 22,33% Pt.; II. 22,43% Pt.

Das Platinsalz krystallisiert häufig in kompakten orange-farbigen Krystallen, die unter dem Mikroskop tafelformig oder prismenartig erscheinen. Beim Erhitzen im Kapillarrohr färbt sich die Substanz von etwa 160° an deutlich rot; sie schmilzt gegen 180° (korr. 181°) mit Zersetzung, die besonders stark bei höherem Erhitzen, bei 200°—210°, unter Schwarzfärbung vor sich geht. — Beim Erhitzen auf ca. 150° tritt bereits deutlicher Amingeruch auf.

Das Salz löst sich nicht in Äthyl-, in Methylalkohol und in Äther, dagegen spielend bereits in kaltem Wasser.

Zerlegung des Platinsalzes:

Das Platinsalz wird in ca. der 25fachen Menge Wasser gelöst und in der Hitze mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Proben

der bis auf etwa die Hälfte auf dem Wasserbade eingeeengten Lösung des Hydrochlorids des Diglycyl-glycin-betains ergaben mit absolutem Alkohol

mit wässriger Goldchloridlösung

mit wässriger Goldchloridlösung unter Zusatz von absolutem Alkohol

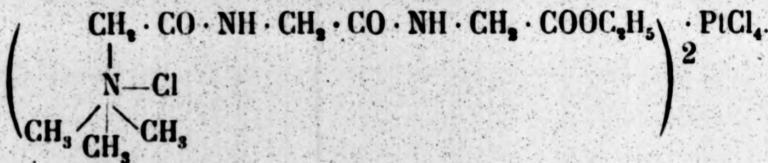
mit konzentrierter wässriger Cadmiumchloridlösung

mit konzentrierter wässriger Cadmiumchloridlösung unter Zusatz von absol. Alkohol

mit konzentrierter wässriger Zinkkaliumchloridlösung

} keine Fällung.

Platinsalz des Diglycyl-glycin-betainäthylesters:



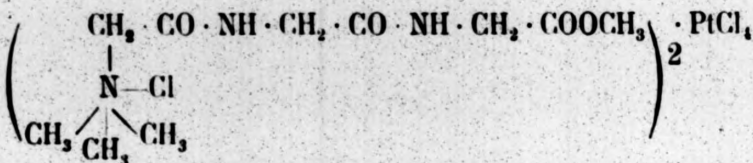
Zur Darstellung des erwähnten Äthylesters wird die wie oben beschrieben erhaltene Lösung des Diglycyl-glycin-betainhydrochlorids auf dem Wasserbade, zuletzt unter Zusatz von absolutem Alkohol, eingedampft, der Rückstand in ca. der 20fachen Menge absoluten Alkohols aufgenommen und mit trockenem Salzsäuregas gesättigt. Zur Abscheidung des Esters benutzte man das Platinsalz. Zu diesem Zwecke wird die Lösung mit einer konz. alkoholischen Platinchloridlösung versetzt, worauf sich das Platinsalz des erwarteten Esters in Form feiner, hellorange gelber, glänzender Blättchen in sehr guter Ausbeute abscheidet.

0,2056 g Substanz, bei ca. 120° getrocknet, lieferten 0,0434 g Pt.

Berechnet für $(\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{O}_4\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$ (Mol.-Gew. = 928): 21,01 %;

Gefunden: Pt = 21,11 %.

Platinsalz des Diglycyl-glycin-betain-methylesters.



Die Darstellung des Methylesters ging nach einem zunächst ausgeführten Versuche, bei dem wir von der oben (S. 21) erwähnten Lösung des Diglycyl-glycin-betain-hydrochlorids ausgingen, nicht in der gewünschten Weise vor sich. Wir dampften die Lösung ein, gaben Methylalkohol zu, sättigten mit trockenem Salzsäuregas (wobei starke Erwärmung stattfand), versetzten mit einer methylalkoholischen Platinchloridlösung und dann, da hierbei keine Abscheidung erfolgte, nachdem wir mit einer Eissalzmischung gekühlt hatten, mit ca. dem 5fachen Volumen absoluten, trockenen Äthers. Es entstand dabei zunächst eine unansehnliche orangerote Fällung. Nach dem Abgießen der Flüssigkeit, Waschen mit absol. Äther erstarrte das Produkt, besonders beim Kühlen, krystallinisch. Zur Reinigung wurde aus viel Methylalkohol, in dem die Substanz auch in der Hitze nur schwer löslich war, umkrystallisiert. Das Salz krystallisierte in prismen- und tafelartigen, sechseitigen Krystallen aus, die gegen 180° schmolzen und sich bei etwas höherem Erhitzen stark zersetzen.

Platinbestimmungen ergaben, daß ein Produkt mit viel höherem Plattingehalt vorlag, als dem Platinsalz des zu erwartenden Methylesters zukommt.

Dieser Befund läßt darauf schließen, daß bereits eine hydrolytische Spaltung eingetreten war. Daß eine Zersetzung bereits beim starken Eindampfen der Diglycyl-glycin-betain-hydrochloridlösung vor sich gegangen war, besagte auch der beim Eindampfen schließlich auftretende stechend saure Geruch. Die erhaltenen Platinwerte liegen zwischen denjenigen der Platinsalze des Glycyl-glycin-betain-methylesters und des gewöhnlichen Betain-methylesters.

I. 0,2402 g Substanz, im Exsikkator über konz. Schwefelsäure getrocknet, ergaben 0,0663 g Pt.

II. 0,1706 g Substanz, bei 105° getrocknet, lieferten 0,0469 g Pt.

Berechnet für das Platinsalz des Methylesters des Betains des:

Diglycyl-glycins, (Molgew. = 900),	Glycyl-glycins, (Molgew. 786),	Glycins, (Molgew. 672)
21,67% Pt.	24,81% Pt.	29,01% Pt.

Gefunden: I. 27,60% Pt.; II. 27,50% Pt.

Einen besseren Erfolg hatten wir zu verzeichnen, als wir für die Bereitung des Methylesters vom Platinsalz des Diglycyl-glycin-betains ausgingen und in folgender Weise verfahren: 0,8 g des Platinsalzes wurden in 40 ccm Methylalkohol aufgenommen, mit trockenem Salzsäuregas gesättigt, dann wurde die heiße Lösung von einer Spur ungelöster Substanz filtriert und mit der zehnfachen Menge absol. Äthers versetzt. Es entstand dabei ein zunächst etwas schmieriges Produkt, das jedoch bald fest wurde. Zur Reinigung kochte man es mit 100 ccm Methylalkohol aus.

Das ungelöst gebliebene, orangefarbige Salz (0,5 g), das gegen 210° mit Zersetzung schmolz, gab wiederum einen noch etwas zu hohen Platinwert.

I. 0,1784 g Substanz, bei ca. 110° getrocknet, lieferten 0,0409 g Pt.

II. 0,1860 g Substanz gaben 0,0426 g Pt.

Gefunden: I. 22,76 %; II. 22,90 % Pt.

Ein günstigeres Resultat lieferte das aus der methyloalkoholischen Lösung auskrystallisierte Salz.

0,0556 g Substanz gaben 0,0123 g Pt.

Berechnet für $(C_{10}H_{20}N_3O_4Cl)_2PtCl_4$ (Mol.-Gew. = 900): 21,67 % Pt.

Gefunden: 22,10 % Pt.

Das Salz krystallisiert aus Methylalkohol in schönen zarten, gelben Nadelchen, die bei $213-214^{\circ}$ (korr. $215,5-216,5^{\circ}$) mit starker Zersetzung schmelzen. Es löst sich leicht in Wasser, schwer dagegen in Methylalkohol und garnicht in Äther.

Zur weiteren Identifizierung versuchten wir noch das Goldsalz des Diglycyl-glycin-betains darzustellen. Beim Eindampfen der wässerigen Diglycyl-glycin-betain-hydrochloridlösung trat wiederum Zersetzung (salzsaurer Geruch!) ein und das schließlich auf Zusatz von wässriger Goldchloridlösung abgeschiedene Goldsalz ergab nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser, worin es leicht löslich war, und woraus es sich in meist undeutlich begrenzten, plattenartigen Krystallen abschied, einen viel höheren Goldwert, als dem erwarteten Diglycyl-glycin-betain-Goldsalz entspricht.

Hydrolyse des Diglycyl-glycin-betains mittels konzentrierter Salzsäure.

1 g Diglycyl-glycin-betain-Platinsalz wurde in 20 ccm heißen Wassers gelöst, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffes auf dem Wasserbade etwas eingeengt.

Die auf 50 ccm verdünnte Lösung (enthaltend 0,5 g Diglycyl-glycin-betain) wurde mit gasförmiger Salzsäure gesättigt und 15 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Dann wurde kurze Zeit mit Tierkohle erhitzt und das Filtrat auf dem Wasserbade bis auf 2—3 ccm eingeengt, wonach bereits eine geringe weiße Krystallabscheidung stattfand. Man versetzte zur weiteren Abscheidung mit absolutem Alkohol, kühlte, saugte ab, wusch mit Alkohol aus und trocknete bei ca. 110°. Das in einer Menge von 0,21 g isolierte Produkt erwies sich nach seinen Eigenschaften (Löslichkeiten und Schmelzpunkt) als Betain-Hydrochlorid. Es schmolz bei 244/245° (korr. 249/250°) mit Zersetzung und zeigte somit den gleichen Schmelzpunkt, den uns das Hydrochlorid eines reinen Betainpräparates ergab.

Zur Abscheidung der noch in Lösung verbliebenen kleinen Menge salzsauren Betains benutzten wir das Goldsalz. Zu diesem Zwecke dunsteten wir das Filtrat der 0,21 g ein, lösten den Rückstand in wenig Wasser und versetzten mit einer 20%igen wässrigen Goldchloridlösung, worauf sich gelbe Krystalle abschieden. Es wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei ca. 110° getrocknet. Die Menge des erhaltenen Goldsalzes, das durch Schmelzpunkt, Krystallform und Löslichkeiten als Betain-Goldsalz erkannt wurde, betrug reichlich 0,15 g. Zur völlig einwandfreien Identifizierung zerlegten wir noch das Goldsalz mit Schwefelwasserstoff und schieden durch Konzentrieren der Lösung und Versetzen mit absolutem Alkohol das reine salzsaure Betain ab, von dessen Reinheit wir uns durch den Schmelzpunkt desselben und durch den Schmelzpunkt einer Mischprobe mit reinem Betain-Chlorhydrat überzeugen konnten. — Auf Betain-Hydrochlorid berechnet, betrug die erhaltene, gesamte Menge 0,29—0,3 g, welche der

zu erwartenden Menge entspricht; denn nach der Theorie liefern 0,5 g Diglycyl-glycin-betain bei vollständiger Spaltung 0,31 g Betain-Hydrochlorid. Aus dem Filtrat des Goldsalzes konnte noch eine geringfügige Menge schöner orangegelber Nadeln des Betain-Chloraurates abgeschieden werden, das den von Emil Fischer für das reine Aurat angegebenen Schmelzpunkt zeigte. Es schmolz bei 235—236° (korr. 239/240°) mit Zersetzung.¹⁾

Das Filtrat wurde dann in der Hitze mit Schwefelwasserstoff behandelt, die goldfreie Lösung auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol übergossen und die Flüssigkeit mit trockenem Salzsäuregas gesättigt, worauf sich, besonders nach dem Kühlen, das erwartete Glykokollester-Chlorhydrat in voluminösen, farblosen Nadeln abschied.

Spaltungsversuch von Trimethyl-dl-leucyl-glycin.

Das verwandte Trimethyl-dl-leucyl-glycin wurde aus Leucyl-glycin in der früher beschriebenen Weise²⁾ unter portionsweisem Zusatz von reichlich 3 Mol. Jodmethyl und methylalkoholischer Kalilauge bei Zimmertemperatur dargestellt.

Das Reaktionsprodukt wurde diesmal über das Phosphorwolframat und Pikrat gereinigt. Zur genügenden Fällung waren ca. 300 ccm 10%iger Phosphorwolframsäurelösung erforderlich. Nach Zersetzen des Phosphorwolframates mit Barythydrat, Neutralisieren der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure wurde die Flüssigkeit bis auf etwa 20 ccm eingeengt und zur Darstellung des Pikrates mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung versetzt. Die erhaltenen gelben Krystalle wurden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und bei 120° getrocknet. Die Ausbeute betrug 3 g. Das Pikrat zersetzte sich gegen 240° unter Aufschäumen und Braunfärbung.

Zerlegung des Pikrates.

2,8 g Trimethyl-dl-leucyl-glycin-pikrat wurden in ca. 50 ccm verdünnter Salzsäure aufgenommen und erschöpfend, drei- bis

¹⁾ Emil Fischer, Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft Bd. 27, S. 167 [1894].

²⁾ l. c.

viermal, mit Äther ausgeschüttelt. Der ätherische Anteil hinterließ nach dem Verdampfen 1,4 g Pikrinsäure.

Berechnet für $2,8 \text{ g } C_{11}H_{22}O_3N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$ $C_6H_3O_7N_3$: 1,4 g.

Gefunden: 1,4 g.

Spaltungsversuch mit konz. Salzsäure:

Der ausgeätherte, wässrige Anteil der zerlegten Pikratlösung wurde mit Salzsäuregas gesättigt und 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht.

Proben der Lösung gaben mit $PtCl_4$ -Lösung orangegelbe Krystalle, mit $AuCl_3$ -Lösung dagegen keine Fällung.

Die etwas gelb gefärbte Flüssigkeit wurde nun mit Tierkohle aufgeköcht und mit wässriger Platinchloridlösung versetzt. Das erhaltene orangegelbe Platinsalz wurde abgesaugt, gut mit Wasser und Alkohol gewaschen und bei 120° getrocknet. Ausbeute ca. 1 g.

Zur Reinigung stellten wir das Goldsalz dar. Zu diesem Zwecke wurden 0,6 g Platinchloridsalz in 50 ccm heißen Wassers gelöst und in der Hitze mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt. Das farblose Filtrat wurde auf dem Wasserbade bis ca. 20 ccm eingeeengt und dann mit einer konz. wässrigen Goldchloridlösung und einigen Tropfen Salzsäure versetzt. Da dabei keine Fällung entstand, wurde noch bis 5 ccm eingedampft, worauf sich ölige Tropfen abschieden, die durch Reiben in einen gelben Krystallbrei übergeführt werden konnten, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei ca. 120° getrocknet wurde. Ausbeute 0,4 g. Das Produkt bestand aus dem Aurat des unverändert gebliebenen Trimethyl-dl-leucyl-glycins.

0,1948 g Substanz lieferten 0,0672 g Au.

Berechnet für $C_{11}H_{22}O_3N_2 \cdot AuCl_4H$: Au = 34,56%

Gefunden: 34,50%.

Das Aurat erzeugt beim Erhitzen stark beißende Dämpfe. Es ist unschwer löslich in Wasser und in Alkohol.

Chloracetylalanin und Trimethylamin.

1 g Chloracetylalanin wurde mit 12 ccm methylalkoholischer Trimethylaminlösung (anstatt der berechneten Menge von 9 ccm = 0,36 g) im zugeschmolzenen Rohre 5 Stunden

lang im Wasserbade erhitzt. Die filtrierte Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedunstet, der Rückstand in 25 ccm Methylalkohol aufgenommen, mit einigen Tropfen Salzsäure und mit einer konzentrierten alkoholischen Platinchloridlösung versetzt, wobei ein hell orangegefärbtes krystallinisches Platinsalz gefällt wurde. Es wurde abgesaugt, mit Methylalkohol gewaschen und bei 120° getrocknet. Ausbeute ca. 0,7 g.

Eine Platinbestimmung gab einen auf das Platinchloridsalz des Trimethylaminchlorhydrates stimmenden Wert.

0,3128 g Substanz lieferten 0,1158 g Pt.

Berechnet für $[\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{HCl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4$: Pt = 36,93%.

Gefunden: 37,02%.

Das orangefarbene Produkt erwies sich auch nach seinem Schmelzpunkt (ca. 243° mit Zersetzung) als das Platinsalz des Trimethylamins. Zur weiteren Identifizierung stellten wir aus dem Platinsalz durch Zerlegen der wässrigen Lösung mit Schwefelwasserstoff, Versetzen des Filtrates vom Platinsulfid mit einer wässrigen Goldchloridlösung das Aurat dar. Es löste sich nur sehr schwer in Wasser, dagegen leicht in absolutem Alkohol und zersetzte sich gegen 250°. Es stimmt in diesen Eigenschaften mit denjenigen des Trimethylamin-aurates überein.

Methylierungsversuch von Glycyl-glycin mittels Jodmethyls.

3 g Glycinanhydrid werden in n-Kalilauge (= 1 Mol.) aufgenommen und zur Aufspaltung 20 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Dann wurde das doppelte Volumen Methylalkohol zugefügt und portionsweise mit kleinen Mengen Jodmethyl (insgesamt über 3 Mol.) und 10% iger methylalkoholischer Kalilauge versetzt. Man ließ zunächst bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Nach 14 Stunden brachte man die Flüssigkeit in den Brutschrank, methylierte in der angegebenen Weise weiter unter Beachtung, daß die Reaktion zunächst nur schwach alkalisch oder schwach sauer blieb. Nach 7 Stunden setzte man noch etwas methylalkoholische Kalilauge zu und ließ bei deutlich alkalischer Reaktion noch 1 Stunde stehen. Dann wurde neutralisiert und die Lösung mit Wasser

verdünnt. Zur Entfernung des Jods wurde mit reichlich der berechneten Menge frisch gefällten Silberchlorids geschüttelt. Das Filtrat dampften wir im Vakuum ein, kochten den Rückstand wiederholt mit Alkohol aus, engten den alkoholischen Extrakt ein, nahmen in ca. 400 ccm Wasser auf, fällten mit einer 10 % igen Phosphorwolframsäurelösung einen weißen, krystallinischen Niederschlag, der gut ausgewaschen und aus ca. 300 ccm Wasser unter Zusatz von wenig Alkohol umkrystallisiert wurde. Das Phosphorwolframat löste sich leicht in Alkohol. Es krystallisierte aus Wasser, nachdem es sich zunächst milchig ausgeschieden hatte, in schönen, seidenglänzenden Nadeln. Das phosphorwolframsaure Salz wurde in üblicher Weise mit Barythydrat zerlegt und die Lösung quantitativ von überschüssigem Baryt befreit. Die Lösung verdampften wir unter stark vermindertem Druck, kochten den Rückstand mit viel Alkohol aus und versetzten nun am besten (nach verschiedenen Versuchen) mit einigen Tropfen Salzsäure und einer konzentrierten wässerigen Platinchloridlösung, wobei sich orangegelbe Krystalle abschieden. Ihre Menge betrug, nach dem Trocknen bei 120°, ca. 2,5 g. Die Platinbestimmung wies auf das Betain-Platinat.

0,3001 g Substanz, bei 120° getrocknet, lieferten 0,0907 g Pt.
Berechnet für $(C_3H_{11}O_2N)_2 \cdot H_2PtCl_6$ (Molgew. 644) = 30,28 % Pt.

Gefunden = 30,22 % Pt.

Anmerkung: Als Beispiel dafür, daß wir bei verschiedenen Versuchen, Aminosäuren und Polypeptide zu methylieren, kalihaltige Präparate¹⁾ erhalten haben, wollen wir hier noch den Methylierungsversuch von Glycyl-l-tyrosin mittels Jodmethyls und methylalkoholischer Kalilauge erwähnen. Das über das schwer lösliche Phosphorwolframat gereinigte Produkt ergab schließlich, als wir es als Pikrat aus seiner wässerigen Lösung abscheiden wollten, das schwer lösliche pikrinsaure Kaliumsalz:

0,2059 g Substanz gaben 0,2050 g CO₂ und 0,0188 g H₂O.

0,1552 g Substanz lieferten bei 18° und 756 mm Druck 20,6 ccm N.

Berechnet für C₆H₂N₃O₇K: 26,97 % C, 0,75 % H, 15,73 % N.

Gefunden: 27,15 % C, 1,01 % H, 15,50 % N.

¹⁾ Vgl. hierzu die Einleitung S. 20.