

## 8. E. Schulze: Ueber die Constitution des Leucins.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 5. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In Verbindung mit A. Likiernik habe ich in diesen Berichten <sup>1)</sup> Versuche beschrieben, aus denen zu folgern ist, dass das aus Conglutin von uns dargestellte Leucin die Struktur der  $\alpha$ -Amidoisobutyl-essigsäure besitzt. Im Folgenden theile ich zur Ergänzung der damals gemachten Angaben in aller Kürze noch einige inzwischen gewonnene Resultate mit <sup>2)</sup>, indem ich zugleich auf eine ausführliche Publication verweise, welche binnen Kurzem in der Zeitschrift für physiologische Chemie erfolgen wird.

Wie früher von uns mitgetheilt wurde, lieferte das aus Conglutin von uns dargestellte optisch inactive Leucin bei der Behandlung mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure eine Oxysäure, welche in den Eigenschaften mit der in gleicher Weise aus der  $\alpha$ -Amidoisobutyl-essigsäure erhaltenen Säure übereinstimmte. Identisch mit letzterer muss nach der Art ihrer Darstellung auch die Oxycaprönsäure (Leucinsäure) sein, welche von Erlenmeyer und Sigl <sup>3)</sup>, später auch von Ley <sup>4)</sup> und von Guthzeit <sup>5)</sup> untersucht worden ist. Doch wird für dieselbe ein Schmelzpunkt von 54—56° angegeben, während unsere Säure bei 50 bis 52° schmolz. Die Ursache für diese Differenz liegt nach den inzwischen von uns gemachten Beobachtungen ohne Zweifel darin, dass unsere Säure nicht völlig rein war, wie sich daraus ersehen liess, dass beim Wiederauflösen derselben in Wasser kleine syrupöse Flüssigkeitströpfchen, freilich nur in sehr geringer Menge, zurückblieben <sup>6)</sup>. Wir stellten daher aus inactivem Leucin eine neue Quantität der Oxysäure dar und reinigten dieselbe in der früher beschriebenen Weise; zum Ausschütteln der Säure aus der wässrigen Flüssigkeit verwendeten wir aber in diesem Falle reinen, über Natrium rectificirten Aether; ferner liessen wir die nach dem Verdunsten des Aethers zurück-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 669—673.

<sup>2)</sup> Ich benutze diese Gelegenheit, um eine nicht völlig richtige Angabe zu corrigiren, welche in der ersten Mittheilung über die Löslichkeit der  $\alpha$ -Amidoisobutyl-essigsäure gemacht ist. Auf S. 670 in der 27. Zeile von oben muss es heissen: »105.9 Th. Wasser bei 15°« statt »105 Th. Wasser bei 13°«.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 7, 1109.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 10, 231.

<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. 209, 240.

<sup>6)</sup> Vielleicht hatte sich beim Eindunsten der Säurelösung eine geringe Quantität eines Anhydrids (vergl. darüber Beilstein's Handbuch der organischen Chemie, II. Auflage, Bd. 1, S. 523) oder eines Esters gebildet. Letzteres würde wohl möglich sein, falls der zum Ausschütteln der Säure verwendete Aether nicht frei von Alkohol war.

bleibende wässrige Säurelösung nicht in der Wärme, sondern bei gewöhnlicher Temperatur über concentrirter Schwefelsäure eindunsten. Die so erhaltene Oxysäure, welche sich ohne Rückstand in Wasser löste, schmolz bei  $54.5^{\circ}$ , nachdem sie zuvor aus Wasser umkrystallisirt worden war; ihr Schmelzpunkt stimmte nun also mit demjenigen der von Erlenmeyer und Sigl entdeckten Säure überein.

Sodann haben wir die synthetisch dargestellte  $\alpha$ -Amidoisobutyl-essigsäure noch in einem zweiten Versuch der Einwirkung von *Penicillium glaucum* ausgesetzt. Für das dabei erhaltene optisch-active Product wurde in salzsaurer Lösung  $[\alpha]_D = -17.0^{\circ}$  gefunden — ein Resultat, welches mit dem früher erhaltenen<sup>1)</sup> genügend übereinstimmt.

Ferner wurde auch die aus der Gährungsapronsäure dargestellte  $\alpha$ -Amidosäure unter den in unserer ersten Mittheilung angegebenen Versuchsbedingungen mit *Penicillium glaucum* behandelt. Es liegen uns darüber drei Versuche vor; alle drei lieferten optisch-active Modificationen jener Amidosäure. Für das Drehungsvermögen derselben in salzsaurer Lösung ergaben sich folgende Zahlen<sup>2)</sup>:

1.  $[\alpha]_D = -26.0^{\circ}$
2.    >    =  $-26.5^{\circ}$
3.    >    =  $-22.1^{\circ}$ .

Die in solcher Weise gewonnenen Producte zeigten also beträchtlich stärkeres Drehungsvermögen, als die in gleicher Weise aus dem inactiven Leucin und aus der  $\alpha$ -Amidoisobutyl-essigsäure dargestellten activen Isomeren; ein Befund, welcher neben den übrigen von uns aufgeführten Versuchsergebnissen den Beweis dafür liefert, dass die aus Gährungsapronsäure dargestellte  $\alpha$ -Amidosäure verschieden von dem von uns untersuchten Leucin ist.

Dass die im dritten Versuch erhaltene active Substanz etwas schwächeres Drehungsvermögen besass, als die im 1. und 2. Versuch gewonnenen Producte, lässt sich wohl durch die Annahme erklären, dass der ersteren noch etwas von der inactiven Amidosäure beige-mengt war.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass bei diesen Versuchen Hr. S. Frankfurt Hülfe geleistet hat, wofür ich ihm hier meinen Dank ausspreche.

Zürich. Agriculturchem. Laboratorium des Polytechnikums.

<sup>1)</sup> Vergl. unsere erste Mittheilung, S. 671.

<sup>2)</sup> Die für diese Bestimmungen verwendeten Lösungen waren 4 — 5 procentig. In Betreff der Details verweise ich auf die ausführlichere Publikation.