

0.2762 g Sbst.: 15 ccm N (13°, 750 mm).

$C_{15}H_{15}ON$. Ber. N 6.22. Gef. N 6.33.

o-Oxy-*m*-methyl-benzyliden-*p*-Toluidin, gelbe Nadeln, Schmp. 106.5°.

0.2580 g Sbst.: 13.8 ccm N (10°, 759 mm).

$C_{15}H_{15}ON$. Ber. N 6.22. Gef. N 6.40.

o-Oxy-*m*-methyl-benzyliden-*p*-Chlor-anilin, gelbe, schillernde Blättchen, die bei steigender Temperatur immer mehr und mehr roth werden und bei 154.5° schmelzen; die rothe Schmelze wird beim Abkühlen gelb.

0.2137 g Sbst.: 10.2 ccm N (10°, 759 mm).

$C_{14}H_{13}ONCl$. Ber. N 5.70. Gef. N 5.71.

o-Oxy-*p*-methyl-benzyliden-Anilin, Schmp. 93°. Grüngelbe, derbe Prismen oder feine Nadeln, deren Uebergang in weisse filzige Nadelchen durch Abkühlen der Lösung, sowie deren Rekrystallisation ich oben ausführlich geschildert habe.

0.2400 g Sbst.: 13.3 ccm N (13°, 750 mm).

$C_{14}H_{13}ON$. Ber. N 6.63. Gef. N 6.71.

Greifswald. Chemisches Institut.

**696. Emil Fischer und Otto Warburg:
Spaltung des Leucins in die optisch-activen Componenten
mittels der Formylverbindung.**

[Aus dem I. chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 29. November 1905.)

Die früher beschriebene Zerlegung des racemischen Leucins mittels der Benzoylverbindung ¹⁾ ist recht unbequem, da die Rückverwandlung des activen Benzoylkörpers in die Aminosäure durch längeres Kochen mit der 100-fachen Menge Salzsäure bewerkstelligt wird, und die Darstellung der Benzoylverbindung selbst schon einige Mühe bereitet. Auch die Zerlegung des Leucinäthylesters mittels Pankreasferment ist für die Bereitung reiner Präparate nicht besonders geeignet ²⁾. Da wir aber für den Aufbau activer Leucinpeptide grössere Mengen der activen Aminosäure nöthig hatten, so haben wir ein bequemeres Darstellungsverfahren für dieselbe gesucht und durch Benutzung des Formylderivates an Stelle der Benzoylverbindung gefunden.

¹⁾ Diese Berichte 33, 2370 [1900].

²⁾ Diese Berichte 38, 187 [1905.]

Das inactive Formylleucin lässt sich sehr leicht durch Kochen der Aminosäure mit Ameisensäure bereiten. Seine Trennung in die optischen Componenten gelingt ebenfalls leicht mit Brucin, und die Rückverwandlung der activen Formylkörper in die Aminosäuren lässt sich überraschend schnell durch Kochen mit Säuren oder Erwärmen mit verdünnten Alkalien bewerkstelligen.

Formyl-*dl*-leucin.

Bekanntlich ist die Ameisensäure viel mehr zur Amidbildung geneigt, als ihre Homologen. Das zeigt sich auch an dem Verhalten gegen die Aminosäuren, denn es genügt, diese mit wasserfreier Ameisensäure auf 100° zu erhitzen, um die Formylverbindung zu erzeugen¹⁾. Leider ist, wie zu erwarten war, die Reaction nicht vollständig, weil der Process offenbar umkehrbar ist. Verwendet man z. B. die 3-fache Menge Ameisensäure und erhitzt 10 Stunden, so beträgt die Ausbeute an Formylkörper nur 55—60 pCt. der Theorie, und es lassen sich aus dem Rohproduct grosse Mengen unverändertes Leucin zurückgewinnen. Es ist deshalb vortheilhaft, das durch die Reaction entstehende Wasser zum grösseren Theil zu entfernen. Dem entspricht folgende Vorschrift:

Leucin wird mit der 1½ fachen Menge wasserfreier, käuflicher Ameisensäure (von 98.5 pCt.) 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, wobei es genügt, den Kolben mit einem kurzen, zu einer Capillare ausgezogenen Steigrohr zu versehen. Dann verdampft man unter einem Druck von etwa 20 mm das Lösungsmittel möglichst vollständig. Der zurückbleibende Syrup wird abermals mit der gleichen Menge Ameisensäure 3 Stunden auf 100° erhitzt, dann wieder abdestillirt und diese Operation nochmals wiederholt. Beim Verdampfen erstarrt jetzt der Rückstand krystallinisch.

Dieses Product wird ungefähr mit der 1½-fachen Menge eiskalter Normal-Salzsäure verrieben, um das noch unveränderte Leucin zu lösen, dann scharf abgesaugt und mit wenig eiskaltem Wasser sehr sorgfältig gewaschen, um alle Salzsäure zu entfernen. Im Vacuum getrocknet beträgt das fast farblose Rohproduct gegen 80 pCt. der Theorie. Es wird in der 3-fachen Menge heissem Wasser gelöst, mit wenig Thierkohle aufgeköcht und das Filtrat stark abgekühlt, wobei es zu einem dicken Krystallbrei erstarrt. Der Verlust beim Umkrystallisiren beträgt etwa 10 pCt. des Rohproductes. Die salzsaure Lösung enthält noch Leucin und ausserdem Formylleucin, welches beim Abdampfen mit überschüssiger Salzsäure auf dem Wasserbade hydroly-

¹⁾ Bei den aromatischen Aminosäuren ist diese leichte Bildung des Formylderivates längst bekannt. Vergl. Zehra, diese Berichte 23, 3633 [1890].

sirt wird. Das als Rückstand bleibende salzsaure Leucin wird in bekannter Weise durch Ammoniak in die Aminosäure zurückverwandelt, und der endgültige Verlust an Leucin ist dann sehr gering. Für die Analyse war das Präparat im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1826 g Sbst.: 0.3536 g CO_2 , 0.1372 g H_2O . — 0.1878 g Sbst.: 14 ccm N (16° , 755 mm) über 33-proc. KOH.

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$. Ber. C 52.78, H 8.23, N 8.82.

Gef. » 52.81, » 8.41, » 8.66.

Das Formyl-leucin zeigt keinen ganz constanten Schmelzpunkt; es wird bei 112° weich und schmilzt bei $114-115^\circ$. ($115-116^\circ$ corr.). Es löst sich sehr leicht in absolutem Alkohol und heissem Wasser, und ziemlich leicht in heissem Essigester; ziemlich schwer in Aether, Benzol und Chloroform; in Petroläther ist es fast unlöslich. Beim langsamen Abkühlen in wässriger Lösung krystallisirt es in schön ausgebildeten Formen, die unter dem Mikroskop an Octaëder mit häufig abgeschrägten Ecken erinnern. Es reagirt sauer und löst sich leicht in Alkalien und Ammoniak.

Das Formylleucin lässt sich durch Chlorphosphor leicht in ein Product verwandeln, das wir für Formyl-leucylchlorid, $\text{C}_7\text{H}_9\text{CH}(\text{NH}\cdot\text{COH})\cdot\text{CO}\cdot\text{Cl}$, halten. Für seine Bereitung übergiesst man 10 g gepulvertes Formylleucin in einer Schüttelflasche mit 50 ccm frisch destillirtem, eiskaltem Acetylchlorid und trägt im Laufe von 15—20 Minuten unter Schütteln und Eiskühlung 14.5 g frisches Phosphorpentachlorid in 5—6 Portionen ein. Hierbei findet klare Lösung statt. Sie wird sofort bei möglichst niederem Druck (0.5 mm) verdampft, der Rückstand mit trockenem Petroläther verrieben und bei Ausschluss von Feuchtigkeit abgesaugt. Im Vacuum über Phosphorpentoxyd getrocknet, ist das Chlorid ein farbloses, glänzendes, anscheinend krystallinisches Pulver. Die Analyse gab nur annähernde Werthe. 0.222 g verbrauchten [11.1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat-Lösung. Gef. Cl 17.7. Ber. Cl 19.97. Die Versuche über die Verwendung des Chlorids zum Aufbau von Polypeptiden sind noch nicht abgeschlossen.

Formyl-glycin, $\text{CHO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$.

Gerade so wie beim Leucin werden 5 g reines Glykocoll mit 7.5 g Ameisensäure 3 Stunden auf 100° erhitzt, dann unter geringem Druck verdampft und der Rückstand noch 2 Mal in der gleichen Weise mit Ameisensäure behandelt. Zum Schluss bleibt eine schwach gelbe, krystallinische Masse zurück. Zur Entfernung von etwas unverändertem Glykocoll wird sie mit wenig eiskaltem Wasser ausgelaut und dann aus der 3-fachen Menge warmem Wasser umkrystallisirt. Zur

Analyse war das Präparat nochmals aus etwa 80 Theilen Essigester umkrystallisirt und im Vacuumexsiccator getrocknet.

0.2031 g Sbst.: 0.2595 g CO₂, 0.0898 g H₂O. — 0.1917 g Sbst.: 22.8 ccm N (20°, 757 mm).

C₃H₅O₃N. Ber. C 34.93, H 4.88, N 13.6.

Gef. » 34.85, » 4.95, » 13.6.

Das Formyl-glycin erweicht gegen 149° und schmilzt bei 151—152° (corr. 153—154°) unter Gasentwicklung. Es ist in Wasser und Alkohol in der Hitze recht leicht löslich und krystallisirt daraus rasch. Die Form ist verschieden; manchmal derb, manchmal 4- oder 6 seitige Blättchen, die öfters sternförmig vereinigt sind. In Aceton und Essigester ist es ziemlich schwer und in Aether und Benzol sehr schwer löslich. Es schmeckt stark sauer.

Aehnlich den Aminosäuren lassen sich auch die Polypeptide formyliren. Aus dem Leucyl-glycin z. B. entsteht ein anfangs syrupöses, später krystallisirendes Product, das sich von dem Dipeptid durch die grosse Löslichkeit in Wasser unterscheidet. Bemerkenswerth ist die leichte Abspaltung der Formylgruppe; denn als eine Lösung des Formylkörpers in überschüssiger Normalnatronlauge (3 Mol.) 3 Tage im Brutraum gestanden hatte, war eine grosse Menge von Leucylglycin zurückgebildet. Auf diese Beobachtung lässt sich vielleicht eine neue Synthese von Polypeptiden mittels der Formylderivate gründen.

Spaltung des Formyl-*dl*-leucins mit Brucin.

Zu einer Lösung von 50 g Formyl-*dl*-leucin in 4 Liter absolutem Alkohol setzt man 124 g wasserfreies Brucin (1 Mol.) und erwärmt unter Umschütteln, bis völlige Lösung eingetreten ist. Beim Abkühlen erfolgt sofort die Krystallisation vom Brucinsalz des Formyl-*dl*-leucins. Man lässt unter zeitweisem Schütteln 12 Stunden im Eisschrank stehen, saugt die Krystallmasse scharf ab und wäscht sie sorgfältig mit etwa 500 ccm kaltem Alkohol. Die Menge der Krystallmasse beträgt ungefähr 93 g. Umlösen des Salzes hat keinen Zweck, da dadurch kein reineres actives Formyl-leucin erhalten wird. Die alkoholische Mutterlauge, die das Brucinsalz des Formyl-*dl*-leucins enthält, wird unter vermindertem Druck verdampft und der Rückstand in 450 ccm Wasser gelöst, dann die Flüssigkeit auf 0° abgekühlt und mit 175 ccm Normalnatronlauge versetzt; dadurch wird das Brucin gefällt. Man lässt noch etwa 10 Minuten in Eis stehen, saugt dann ab und wäscht mit wenig kaltem Wasser. Um den sehr kleinen Rest des Brucins zu entfernen, kann man das Filtrat erst mit Chloroform und dann nochmals mit Aether ausschütteln, bis die wässrige Lösung mit Salpetersäure keine Brucinreaction mehr giebt.

Um den grösseren Theil des Alkalis, das bei längerer Einwirkung eine partielle Hydrolyse des Formylkörpers bewirken kann, zu neutralisiren, fügt man möglichst bald 23 ccm 5-fach Normalsalzsäure zu, verdampft unter geringem Druck auf etwa 100 ccm und übersättigt jetzt durch weitere Zugabe von 15 ccm derselben Salzsäure. Dadurch wird die Abscheidung des Formyl-

d-leucins, die schon während des Einengens begonnen hat, vervollständigt. Man lässt noch eine viertel Stunde in Eiswasser stehen, saugt dann ab und wäscht mit kaltem Wasser.

Die Ausbeute an rohem Formyl-*l*-leucin betrug 22 g und nach dem Umkrystallisiren aus der 5-fachen Menge Wasser 19 g.

Das Formyl-*d*-leucin wird aus dem krystallisirten Brucinsalz ganz in der gleichen Weise gewonnen. Seine Menge betrug nach dem Umkrystallisiren 18 g.

Die activen Formyl-leucine zeigen ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie das inactive Product, aber einen erheblich höheren Schmelzpunkt. Dieser ist leider auch nicht ganz constant; er lag bei den analysirten Präparaten zwischen 139–142° (141–144° corr.), nachdem bei 137° schon Erweichen eingetreten war. Sie krystallisiren aus warmem Wasser in häufig centimeterlangen Formen, die unter dem Mikroskop als lang gestreckte, schmale Prismen erscheinen und makroskopisch wie dicke Nadeln aussehen. Für die Analyse wurden sie im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Für die Bestimmung des optischen Drehungsvermögens diente die Lösung in absolutem Alkohol, in der keine merkbare Veresterung im Laufe von einigen Stunden erfolgt.

Formyl-*d*-leucin.

Für die Analyse diente das einmal aus Wasser umkrystallisirte und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Präparat.

0.1880 g Sbst.: 0.3638 g CO₂, 0.1405 g H₂O. — 0.1933 g Sbst.: 14.4 ccm N (15°, 763 mm) über 33-proc. KOH.

C₇H₁₃O₃N. Ber. C 52.77, H 8.23, N 8.82.

Gef. » 52.78, » 8.36, » 8.77.

Drehungsvermögen des analysirten Präparates.

1.3347 g Sbst.: dazu 13.3 ccm absoluter Alkohol; Gesamtgewicht der Lösung 11.8965 g; $d_4^{20} = 0.8169$. Drehung im 1 dcm-Rohr bei 20° und Na-Licht: +1.76°; mithin $[\alpha]_D^{20} = +19.2°$, wobei zu bemerken ist, dass der Beobachtungsfehler für $[\alpha]$, 0.2° betragen kann.

Das Präparat, welches die spec. Drehung +19.2° zeigte, wurde nochmals aus der 5-fachen Menge Wasser umkrystallisirt und ergab dann eine etwas geringere Drehung.

1.3446 g Sbst.; dazu 13.4 ccm absoluter Alkohol; Gesamtgewicht der Lösung 12.0247 g; $d_4^{20} = 0.8169$. Drehung im 1 dcm-Rohr bei 20° und Na-Licht: +1.72°. $[\alpha]_D^{20} = +18.8° (\pm 0.2°)$.

Formyl-*l*-leucin.

Für die Analyse und erste optische Bestimmung diente wieder das einmal aus Wasser umkrystallisirte Präparat.

0.1702 g Sbst.: 0.3293 g CO₂, 0.1283 g H₂O. — 0.1952 g Sbst.: 14.3 ccm N (15°, 753 mm) über 33-proc. KOH.

$C_7H_{13}O_3N$. Ber. C 52.78, H 8.23, N 8.82.
Gef. » 52.76, » 8.43, » 8.63.

1.3313 g Sbst.: dazu 13.3 ccm absoluter Alkohol; Gesamtgewicht der Lösung 11.8375 g; $d_4^{20} = 0.8203$. Drehung im 1 dem-Rohr bei 20° und Na-Licht: -1.70° . $[\alpha]_D^{20} = -18.4^\circ (\pm 0.2^\circ)$.

Dieses Präparat wurde nochmals aus der 5-fachen Menge Wasser umkrystallisirt.

1.3412 g Sbst.: dazu 13.4 ccm absoluter Alkohol; Gesamtgewicht der Lösung 11.9639 g; $d_4^{20} = 0.8168$. Drehung im 1 dem-Rohr bei 20° und Na-Licht: -1.69° . $[\alpha]_D^{20} = -18.5^\circ (\pm 0.2^\circ)$.

In alkalischer Lösung gaben die Formyl-leucine eine viel stärkere Drehung.

Eine 5-procentige Lösung der *d*-Verbindung in Normal-Natronlauge zeigte bei 20° ungefähr die spezifische Drehung $+40^\circ$, aber die genaue Bestimmung des Werthes ist nicht möglich, weil schon bei der niederen Temperatur eine langsame Abspaltung der Formylgruppe erfolgt.

Hydrolyse der Formylverbindung.

Die Abspaltung der Formylgruppe lässt sich sowohl mit Säuren, wie mit Alkalien leicht bewerkstelligen. Für die Gewinnung der activen Form ist aber die saure Hydrolyse vorzuziehen, weil die Gefahr der Racemisirung geringer ist. Dementsprechend wurde für die Darstellung des *l*-Leucins die Formylverbindung mit der 10-fachen Menge 10-procentiger Salzsäure 1— $1\frac{1}{2}$ Stunden am Rückflusskühler gekocht und dann die Flüssigkeit unter stark vermindertem Druck möglichst stark eingedampft. Den Rückstand löst man in Wasser und verdampft jetzt auf dem Wasserbade, um den Rest der überschüssigen Salzsäure und geringe Mengen von Ameisensäure zum allergrössten Theil zu entfernen. Zum Schluss löst man wieder in Wasser, verdünnt auf ein bestimmtes Volumen und bestimmt in einem aliquoten Theil dieser Lösung titrimetrisch das Chlor. Dann fügt man zu dem Haupttheil der Flüssigkeit die nach dem Chlorgehalt berechnete Menge einer Normal-Lösung von Lithiumhydroxyd, verdampft auf dem Wasserbade auf ein geringes Volumen, bis der grösste Theil des Leucins auskrystallisirt ist, und fällt den Rest durch absoluten Alkohol, wobei das Lithiumchlorid in Lösung bleibt.

Die Ausbeute beträgt etwa 90 pCt. der Theorie, berechnet auf das active Formylleucin; sie ist nicht unerheblich grösser, als bei der Abscheidung der Aminosäure mittels Ammoniak, die beim Racemkörper so gute Dienste leistet. Das hängt zusammen mit der grösse-

ren Löslichkeit des activen Leucins in Wasser und auch in einer wässrigen Lösung von Ammoniumchlorid.

Zur völligen Reinigung wird schliesslich das Präparat in heissem Wasser gelöst und durch starkes Eindampfen grösstentheils wieder zur Abscheidung gebracht.

Da das active Leucin in wässriger Lösung zu schwach dreht, so benützt man nach dem Vorgange von E. Schulze gewöhnlich eine Lösung in 20-procentiger Salzsäure mit einer Concentration von 4—5 pCt.

Aber die einzelnen Beobachtungen zeigen ziemlich starke Abweichungen. Während Schulze für natürliches Leucin Werthe zwischen $+17.3^{\circ}$ bis 17.8° fand, erhielt der Eine von uns für die beiden activen Leucine, die aus der synthetischen Benzoylverbindung dargestellt waren, Werthe von 15.6° bis 16° für $[\alpha]_D^{20^{\circ}}$. Da die letzteren Bestimmungen meist im 1 dm-Rohr ausgeführt waren, so betrug der Beobachtungsfehler etwa 0.4° für $[\alpha]_D$.

Hr. Prof. E. Schulze hat uns jetzt auf unsere Bitte ein Präparat von *l*-Leucin übersandt, das aus Eiweisskörpern gewonnen und mit besonderer Sorgfalt gereinigt war. Nach der Beobachtung des Hrn. Schulze, die wir bestätigt fanden und mit Genehmigung des Autors mittheilen, zeigte es bei den gleichen Concentrationsverhältnissen den Werth $[\alpha]_D^{20^{\circ}} + 16.9^{\circ}$. Wir stellen dem nun die Zahlen gegenüber, die wir für verschiedene Proben von Leucin erhielten, das aus der Formylverbindung durch Hydrolyse mit Salzsäure oder auch mit Bromwasserstoff nach obigem Verfahren gewonnen war.

d-Leucin. Erhalten aus der Formylverbindung durch $1\frac{1}{2}$ -stündiges Kochen mit der 10-fachen Menge Salzsäure am Rückflusskühler und isolirt aus dem Chlorhydrat mit Lithiumhydroxyd. Einmal aus heissem Wasser umkrystallisirt.

1.1781 g Leucin in 20-procentiger Salzsäure gelöst; Gesamtgewicht der Lösung 32.5207 g; $d = 1.1$. Drehung im 2 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht: $-1.22^{\circ} (\pm 0.02^{\circ})$. Mithin $[\alpha]_D^{20^{\circ}} = -15.3^{\circ} (\pm 0.2^{\circ})$.

Der mögliche Beobachtungsfehler bei der optischen Bestimmung ist stets den gefundenen Werthen beigefügt.

Das vorige Präparat wurde nochmals in wenig überschüssiger Salzsäure gelöst und durch Ammoniak gefällt, wobei fast die Hälfte in der Mutterlauge blieb. (Gef. N 10.5. Ber. N 10.7).

0.6588 g Leucin gelöst in 20-procentiger Salzsäure. Gesamtgewicht der Lösung 14.8296 g. $d = 1.1$. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht: $-0.76^{\circ} (\pm 0.02^{\circ})$. Mithin $[\alpha]_D^{20^{\circ}} = -15.6^{\circ} (\pm 0.4^{\circ})$.

¹⁾ Diese Berichte 33, 2377 [1900].

d-Leucin. Aus der Formylverbindung durch 10-stündiges Schütteln mit der 15-fachen Menge Bromwasserstoff (ca. 30-proc.) bei 37° hergestellt und aus dem Bromhydrat mit Ammoniak isolirt, dann aus heissem Wasser umkrystallisirt.

0.6324 g Leucin gelöst in 20-procentiger Salzsäure. Gesamtgewicht der Lösung 17.2606 g. $d = 1.1$. Drehung im 2 dem-Rohr bei 20° und Natrium-Licht: $-1.26^{\circ} (\pm 0.02^{\circ})$. Mithin $[\alpha]_D^{20} = -15.6^{\circ} (\pm 0.2^{\circ})$.

l-Leucin. Aus der Formylverbindung durch 1¼-stündiges Kochen mit der 10-fachen Menge 10-procentiger Salzsäure dargestellt und aus dem Chlorhydrat mit Ammoniak isolirt, dann aus Wasser umkrystallisirt.

0.6985 g Leucin gelöst in 20-procentiger Salzsäure; Gesamtgewicht der Lösung 15.1313 g. $d = 1.1$. Drehung im 1 dem-Rohr bei 20° und Natrium-Licht: $+0.81^{\circ} (\pm 0.02^{\circ})$. Mithin $[\alpha]_D^{20} = +15.9^{\circ} (\pm 0.4^{\circ})$.

l-Leucin. Aus der Formylverbindung durch einstündiges Kochen mit der 10-fachen Menge 10-procentigem Bromwasserstoff dargestellt und aus dem Bromhydrat mit Ammoniak isolirt; zum Schluss aus Wasser umkrystallisirt. (Gef. C 54.96, H 10.03. Ber. C 54.9, H 10.0).

0.6749 g Leucin gelöst in 20-procentiger Salzsäure. Gesamtgewicht der Lösung 16.3497 g. $d = 1.1$. Drehung im 2 dem-Rohr bei 20° und Natrium-Licht: $+1.43^{\circ} (\pm 0.02^{\circ})$. Mithin $[\alpha]_D^{20} = +15.8^{\circ} (\pm 0.2^{\circ})$.

Man sieht daraus, dass unsere Werthe zwischen 15.3° und 15.9° schwanken, wobei aber bei den Bestimmungen im 1 dem-Rohr der Beobachtungsfehler für die specifische Drehung 0.4° betragen kann. Das Mittel von diesen Versuchen würde ungefähr 15.6° sein, was mit den früheren Resultaten, die sich auf Leucin aus der Benzoylverbindung beziehen, ziemlich gut übereinstimmt.

Wir haben dann endlich noch aus reinem racemischen Leucin die active Verbindung durch Verfütterung bei einem Kaninchen nach den Angaben von Wohlgemuth¹⁾ dargestellt und aus dem Harn ein Product isolirt, das folgende Drehung gab:

0.2689 g Leucin gelöst in 20-procentiger Salzsäure. Gesamtgewicht der Lösung 6.7310 g. $d = 1.1$. Drehung im 1 dem-Rohr bei 20° und Natrium-Licht: $-0.68^{\circ} (\pm 0.02^{\circ})$. Mithin $[\alpha]_D^{20} = -15.5^{\circ} (\pm 0.4^{\circ})$.

Wenn der neuere Werth von Schulze 16.9° als richtig angenommen wird, so würden alle diese Präparate etwas Racemkörper im Maximum etwa 10 pCt. enthalten müssen. Wir können uns aber nicht verhehlen, dass auch für das Präparat aus Eiweisskörpern die Garantie der absoluten Reinheit noch fehlt, da es bekanntlich recht

¹⁾ Diese Berichte 38, 2064 [1905].

schwierig ist, alle isomeren oder homologen Aminosäuren völlig zu entfernen.

Die Frage nach der wirklichen Drehung des reinen activen Leucins erscheint mithin noch nicht definitiv gelöst.

Wir haben endlich durch 48-stündiges Erwärmen der Formylverbindung mit 3 Mol.-Gew. *n*-Natronlauge auf 37° actives Leucin bereitet, aber bei solchen Präparaten stets eine etwas geringere Drehung (14.8° in obiger salzsaurer Lösung) beobachtet, als bei denjenigen, die durch saure Hydrolyse dargestellt waren. Die Schnelligkeit der alkalischen Spaltung ergibt sich aus folgenden Beobachtungen:

3 g Formyl-*d*-leucin in 57 ccm *n*-NaOH (ca. 3 Mol.-Gew.) gelöst. Drehung im 1 dem-Rohr bei Natrium-Licht und 20° nach:

0	Stunden			+ 2.25°
8	»	im	Brutraum	+ 0.5°
26	»	»	»	– 0.2°
48	»	»	»	– 0.33°

Da die Drehung des Leucins in alkalischer Lösung bekannt ist, kann man aus diesen Zahlen die Schnelligkeit der Hydrolyse ungefähr berechnen.

Zum Schluss führen wir noch eine merkwürdige Beobachtung bezüglich des Geschmacks der beiden Leucine an. Während die natürliche *L*-Verbindung fade und ganz schwach bitter schmeckt, hat der optische Antipode, der bisher in der Natur nicht gefunden wurde, einen ausgesprochen süßen Geschmack. Dadurch erklärt es sich, dass das racemische Leucin auch schwach süß schmeckt.

Man ersieht aus dieser Beobachtung, dass der süße Geschmack keineswegs eine allgemeine Eigenschaft der natürlichen α -Aminosäuren ist.

Obige Spaltmethode dürfte für manche racemischen Aminosäuren anwendbar sein. So können wir schon jetzt mittheilen, dass nach Versuchen des Hrn. W. Schoeller die Zerlegung des Formyl-Phenylalanins durch Brucin leicht gelingt.