

GÜNTER LOSSE und MANFRED AUGUSTIN

Notiz über die Racematspaltung des DL-Ornithins

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Halle (Saale)

(Eingegangen am 28. Juli 1958)

Aus synthet. Ornithin werden die optischen Isomeren in guter Ausbeute durch Racemattrennung mittels Dibenzoyl-D-weinsäure in wäßrigem Isopropylalkohol gewonnen.

Die optischen Antipoden des Ornithins sind bisher nur durch ein enzymatisches Verfahren zugänglich¹⁾. Ihre chemische Gewinnung durch Racemattrennung der Aminosäure mit Dibenzoylweinsäure gelang uns auf folgendem Wege: Nach S. W. FOX, M. S. DUNN und M. P. STODDARD²⁾ aus Cyclopentanon gewonnenes DL-Ornithin-monohydrochlorid wird in das DL-Ornithin-dibenzoyl-D-hydrogentartrat übergeführt, welches aus Isopropylalkohol/Wasser zur Kristallisation gelangt. Dabei erfolgt Auftrennung in die diastereomeren Aminosäuresalze, welche mit Salzsäure zu den antipodischen Ornithin-dihydrochloriden abgebaut werden. Derart lassen sich ca. 60–70 % jedes im Racemat enthaltenen Antipoden optisch rein gewinnen.

Der Spaltungsverlauf des Ornithins ähnelt damit der Antipodentrennung des Lysins³⁾. Aus den Antipoden des Ornithins sind auch die optischen Isomeren der wichtigen Aminosäure Arginin sowie des Citrullins zugänglich¹⁾.

Herrn Professor Dr. W. LANGENBECK danken wir für sein dieser Untersuchung entgegengebrachtes Interesse.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Dibenzoyl-D-weinsäure wurde nach C. L. BUTLER und L. H. CRETCHER⁴⁾ (Schmp. 90°, $[\alpha]_D^{20}$: -112.0° ($c = 1.10$, in Äthanol)), DL-Ornithin-monohydrochlorid nach S. W. FOX und Mitarbb.²⁾ (Schmp. 232–233°, Zers.) dargestellt.

DL-Ornithin-dibenzoyl-D-hydrogentartrat: Die Lösung von 5.0 g *DL-Ornithin-monohydrochlorid* in 64 ccm Wasser wurde mit der äquivalenten Menge ca. 8 n NaOH versetzt und eine warme Lösung von 22.4 g *Dibenzoyl-D-weinsäure* in 82 ccm Isopropylalkohol hinzugefügt. Nach 12stdg. Stehenlassen wurde i. Vak. zur Trockne eingedampft und der Rückstand zur Entfernung von Natriumchlorid und Dibenzoylweinsäureresten mit Wasser und Äther behandelt. Das so gewonnene Salz wurde zur Racematspaltung eingesetzt. Ausbeute quantitativ. Schmp. 154–155° (korr.).

$[\alpha]_D^{20}$: -93.1° ($c = 0.66$, in Wasser).

$C_{41}H_{40}N_2O_{18} \cdot 3 H_2O$ (902.8) Ber. C 54.54 H 5.13 N 3.10
Gef. C 54.13 H 5.07 N 3.21

1) L. LEVINTOW und J. P. GREENSTEIN, J. biol. Chemistry **188**, 643 [1951].

2) J. org. Chemistry **6**, 410 [1941].

3) F. J. KEARLY und A. W. INGERSOLL, J. Amer. chem. Soc. **73**, 5783 [1951].

4) J. Amer. chem. Soc. **55**, 2605 [1933].

Racematspaltung des DL-Ornithin-dibenzoyl-D-hydrogentartrates: 10.0 g des DL-Salzes wurden in einem Gemisch von 40 ccm Wasser und 18 ccm Isopropylalkohol in der Wärme gelöst und filtriert. Nach kurzer Zeit setzte die Kristallisation von *L-Ornithin-Dibenzoyl-D-hydrogentartrat* ein, die nach 12 Stdn. vollständig war. Es wurde zur vollständigen Reinigung nochmals aus 58 ccm wäbr. Isopropylalkohol gleicher Zusammensetzung wie die Spalllösung umkristallisiert. Ausb. 5.0 g. Schmp. 155–157° (korr.).

$[\alpha]_D^{20}$: -90.9° ($c = 0.46$, in Wasser).

Gef. C 54.23 H 5.34 N 3.17

Die D-Verbindung wurde aus der Mutterlauge des L-Aminosäuretartrates durch Einengen i. Vak. bis zur Trockne isoliert. Sie wurde durch fraktionierte Kristallisation aus Isopropylalkohol/Wasser (Verhältnis 1:2) in der Weise gereinigt, daß 1–2 g der schwerer löslichen Anteile abgetrennt wurden. Die leichter löslichen Anteile bestanden aus optisch reinem *D-Ornithin-dibenzoyl-D-hydrogentartrat*. Ausb. 3–4 g, Schmp. 142–147° (korr.).

$[\alpha]_D^{20}$: -97.1° ($c = 0.47$, in Wasser).

Gef. C 54.49 H 5.31 N 3.04

Gewinnung von L- und D-Ornithin-dihydrochlorid: 2.5 g jedes der gereinigten diastereomeren Ornithin-dibenzoyltartrate wurden mit 20 ccm 4-proz. Salzsäure versetzt und die Dibenzoylweinsäure im Kutscher-Stuedel-Apparat quantitativ ausgeäthert. Nach Eindampfen der wäbr. Phase wurde der Rückstand in wenig Methanol aufgenommen und mit Aceton gefällt. Ausb. 90 % d. Th., bezogen auf Tartrat.

L-Ornithin-dihydrochlorid: Schmp. 190–192° (korr.).

$[\alpha]_D^{20}$: $+16.4^\circ$ ($c = 2.59$, in Wasser).

C₅H₁₂N₂O₂·2 HCl (205.1) Ber. C 29.28 H 6.88 N 13.66 Gef. C 29.43 H 6.58 N 13.68

D-Ornithin-dihydrochlorid: Schmp. 194–195° (korr.).

$[\alpha]_D^{20}$: -16.3° ($c = 2.80$, in Wasser).

Gef. C 28.92 H 7.06 N 13.72

LEVINTOW und GREENSTEIN¹⁾ geben für die antipodischen Ornithin-dihydrochloride spezif. Drehungen von $+16.5^\circ$ bzw. -16.4° (4-proz. wäßrige Lösung) an.