

(1640  $\text{cm}^{-1}$ ) ist auch wieder im Anhydritspektrum (bedeutend schwächer) zu finden. Sie hat eine Begleiterin bei 1540  $\text{cm}^{-1}$ , ist also anscheinend verdoppelt. Für die bei längeren Wellen beginnende starke Absorption ist die 9  $\mu$ -Bande des Sulfats verantwortlich.

*Liechti* unterscheidet in der „Oxyd“-schicht 3—4% freies und 2—3% gebundenes Wasser. Dasselbe geht wohl aus unserem Befund hervor, wonach eigentliche  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekel, sehr wahrscheinlich neben Hydroxyd, in der Schicht vorhanden sind. Die Verdoppelung der Wasserbande bei 3400  $\text{cm}^{-1}$  (3  $\mu$ ) deutet ja — wie erwähnt — auf das Nebeneinander von  $\text{H}_2\text{O}$  und Hydroxyd hin.

Man kann sich auch fragen, ob das Vorhandensein des verschieden stark gebundenen Wassers nicht im Zusammenhang mit dem Aufbau der Oxydschicht aus einer innern, dünnern aber dichten Haut und einer äussern, porösen, relativ dicken Deckschicht steht.

Forschungsinstitut Neuhausen der Aluminium-Industrie A. G.  
(Chippis).

#### 247. Trennung von teilweise racemisiertem Methionin in *d,l*- und *l*-Form<sup>1)</sup>

von K. Vogler und F. Hunziker.

(18. X. 47.)

Zur Gewinnung von *l*-Methionin für Versuchszwecke waren wir auf ein technisches Abfallprodukt angewiesen, welches eine fast ausschliesslich aus den schwerer löslichen Monoamino-monocarbonsäuren bestehende Protein-Hydrolysat-Fraktion darstellte.

Die Methoden, nach denen aus diesem Material einzelne Aminosäuren gewonnen wurden, interessieren in diesem Zusammenhang nicht näher. Wichtig ist nur, dass bei einer dieser Methoden der Haupttrennungsgang in einer Veresterung und fraktionierten Destillation der Ester nach *E. Fischer* bestand. Das gewonnene Methionin war aber in einer Reihe von Versuchen regelmässig nur zu etwa 70% optisch aktiv. Eine Racemisierung durch die Ester-Methode wäre z. B. für Phenylalanin<sup>2)</sup> und Prolin<sup>3)</sup> sowie in geringem MaÙe für Valin<sup>4)</sup> zum vorneherein zu erwarten gewesen. Wir sahen uns nun vor die Aufgabe gestellt, aus diesem teilweise racemisierten Methionin die aktiven Formen zu isolieren oder ein Verfahren zu finden, welches eine Trennung der *d,l*- und *l*-Form gestattete.

<sup>1)</sup> Das vorliegende Verfahren wurde zum Patent angemeldet.

<sup>2)</sup> *N. G. Baptist* und *W. Robson*, *Biochem. J.* **34**, 221 (1940).

<sup>3)</sup> *E. Fischer* und *E. Abderhalden*, *B.* **37**, 3072 (1904).

<sup>4)</sup> *E. Fischer*, *Z. physiol. Ch.* **33**, 162.

Die optische Spaltung von racemischem Methionin über diastereomere N-Formyl-Brucinsalze nach *Windus* und *Marvel*<sup>1)</sup> ist, wie wir bei der Nacharbeitung fanden, eine mühsame und wenig ergiebige Operation. Versuche zur Spaltung von racemischem Methionin über die diastereomeren Salze der  $\alpha$ -Bromcampher- $\pi$ -sulfosäure wurden gleich wieder aufgegeben, nachdem sich in Vorversuchen herausgestellt hatte, dass beide diastereomeren Salze für präparative Zwecke zu leicht löslich waren und schlechte Krystallisationseigenschaften aufwiesen.

Wir erwogen nun die optische Fraktionierung unseres Methionins durch blosses Umkrystallisieren, entweder der freien Aminosäure selbst oder eines Salzes oder Derivates derselben mit einer inaktiven Komponente, also ohne Zuhilfenahme einer optisch aktiven Substanz (Trennung in *d,l*- und *l*-Form).

Aus der Zusammenstellung von *P. Walden*<sup>2)</sup> über die Charakterisierung optisch isomerer Verbindungen ist zu entnehmen, dass Racemate gegenüber den entsprechenden einzelnen Antipoden gelegentlich eine ins Gewicht fallende Löslichkeitsdifferenz zeigen.

Literaturangaben über die Fraktionierung von Aminosäuren in *d,l*- und *l*-Form über Salze finden sich verhältnismässig selten.

*Levene* und *van Slyke*<sup>3)</sup> fanden eine Löslichkeitsdifferenz für *l*- und *d,l*-Phenylalanin-pikrolonat in Alkohol. Durch Ausschütteln eines Gemisches der beiden Salze in Alkohol wurde ein inaktiver Rückstand erhalten, während die Mutterlauge eine optische Aktivität von 75% (ber. auf optisch reines *l*-Salz) aufwies.

Die Löslichkeitsdifferenz von *l*- und *d,l*-Prolin-Kupfer in Alkohol gestattete nach *Emil Fischer*<sup>4)</sup> die Abscheidung der *d,l*-Komponente weitgehend, so dass aus der Mutterlauge *l*-Prolin von hohem optischem Reinheitsgrad gewonnen werden konnte.

*K. Weil* und *W. Kuhn*<sup>5)</sup> machten auf Grund thermodynamischer Überlegungen die Aussage, daß in Salzlösungen mit optisch aktiven Komponenten in nicht dissoziierenden Lösungsmitteln immer dann als Bodenkörper ein echtes Racemat vorliegt, wenn die Löslichkeit dieses Racemates kleiner ist als die doppelte Löslichkeit der *d*- oder *l*-Verbindung.

Die Voraussetzung des nicht dissoziierenden Lösungsmittels traf allerdings für unsere Versuche nicht zu, da wir in wässriger Lösung zu arbeiten gedachten. Wir waren deshalb nicht in der Lage, auf Grund der *Kuhn*'schen Regel zu entscheiden, ob ein echtes Racemat vorliegt. Nur in Fällen extremer Schwerlöslichkeit der *d,l*-Verbindung (gegenüber der doppelten Löslichkeit der Antipoden) durften wir das Vorliegen eines echten Racemates annehmen.

Wir stellten beim Methionin fest, daß die teilweise racemische freie Aminosäure bis zu einem gewissen Grade durch geeignetes Umkrystallisieren in *d,l*- oder *l*-Form fraktioniert werden kann. Die Prozedur ist jedoch umständlich, und die Ausbeuten an *l*- und *d,l*-Form sind für einen einmaligen Trennungsgang nur klein.

Es schien uns nun möglich, dass bei der Fraktionierung einer halbracemischen, chemisch einheitlichen Aminosäure ein sulfosaures Salz gegenüber der freien Aminosäure den Vorteil hätte, dass der Bereich der halbracemischen Krystallisate zwischen *d*- und *l*-Form merklich eingeschränkt würde. Wir prüften deshalb die Löslichkeit der Salze von *l*- und *d,l*-Methionin mit einer grösseren Reihe uns

1) *Windus* und *C. S. Marvel*, Am. Soc. **53**, 3490 (1931).

2) *P. Walden*, B. **29**, 1692 (1896).

3) *P. A. Levene* und *D. D. van Slyke*, J. Biol. Chem. **12**, 127 (1912).

4) *E. Fischer*, A. **363**, 122 (1908).

5) *K. Weil* und *W. Kuhn*, Helv. **29**, 786 (1946).

zugänglicher Sulfosäuren, die von *Bergmann*<sup>1)</sup> zur Isolierung und Bestimmung von Aminosäuren geprüft oder eingeführt worden waren. Dabei stellte sich heraus, dass die Salze der 4'-Methyl-4-nitro-diphenylamin-2-sulfosäure mit *l*- bzw. *d,l*-Methionin in Wasser einen erheblichen Löslichkeitsunterschied aufwiesen. Mit dieser Sulfosäure wurden mit Erfolg Fraktionierungsversuche aufgenommen, und es konnte dabei gezeigt werden, dass auf dieser Basis ein Gemisch von *d,l*- und *l*-Methionin präparativ befriedigend und in guter Ausbeute in *l*- bzw. *d,l*-Methionin zerlegt werden konnte.

Ein für das Gelingen der Fraktionierung günstiger Umstand schien uns die Tatsache, dass das *d,l*-Salz mit 2 Mol Krystallwasser, das *l*-Salz hingegen wasserfrei krystallisiert.

Die optische Reinheit des isolierten *l*-Methionins erwies sich als befriedigend und wurde mit dem Reinheitsgrad von *d*-Methionin verglichen, welches nach der Spaltmethode von *Windus* und *Marvel*<sup>2)</sup> aus synthetischem *d,l*-Methionin gewonnen worden war.

### Experimenteller Teil.

#### 1. Darstellung der 4'-Methyl-4-nitro-diphenylamin-2-sulfosäure.

Die Sulfosäure kann nach der Methode von *Ullmann*<sup>3)</sup> befriedigend dargestellt werden.

Das erhaltene Natriumsalz wurde in heisser wässriger Lösung mit der berechneten Menge BaCl<sub>2</sub>-Lösung versetzt und das ausgefallene schwerlösliche Bariumsalz abfiltriert und getrocknet.

Aus dem Bariumsalz lässt sich auf einfache Art mit der berechneten Menge Schwefelsäure unter Rühren bei 80° eine Stammlösung der freien Sulfosäure mit bekannter Konzentration herstellen. Für die Fraktionierungsversuche wurde stets eine 0,5-n. Lösung der 4'-Methyl-4-nitro-diphenylamin-2-sulfosäure verwendet.

#### 2. Darstellung des *d,l*-Methioninsalzes der 4'-Methyl-4-nitro-diphenylamin-2-sulfosäure.

1 g *d,l*-Methionin wurde in 20 cm<sup>3</sup> heissem Wasser gelöst und mit 13 cm<sup>3</sup> 0,5-n. 4'-Methyl-4-nitro-diphenylamin-2-sulfosäure versetzt. Diese Lösung wurde langsam auf Zimmertemperatur abgekühlt, wobei prachtvolle rotbraune Prismen entstanden. Nach eintägigem Stehen wurden die Krystalle abfiltriert, Rohausbeute 2,4 g. Das Salz wurde zweimal aus je 25 cm<sup>3</sup> heissem dest. Wasser umkrystallisiert. Nach der Filtration blieben 1,8 g braunrote Prismen zurück, welche mit wenig Äther gewaschen und nachher im Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrocknet wurden. Smp. 153–155° (korr., Sintern bei ca. 100°). Sie sind leicht löslich in Alkohol, Aceton und Dioxan, schwer löslich in Wasser, Äther und Chloroform und enthalten zwei Mol Krystallwasser, welches durch 9-stündiges Erhitzen bei 80° über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entfernt werden kann.



<sup>1)</sup> *Max Bergmann* et al., J. Biol. Chem. **129**, 609 (1939); **135**, 487 (1940); **143**, 121 (1942).

<sup>2)</sup> loc. cit.

<sup>3)</sup> *Ullmann*, B. **41**, 3751.

Zur Elementaranalyse wurde das Salz 24 Stunden bei 110° im Hochvakuum getrocknet, wobei es gelb geworden und vollkommen entwässert war.

3,720 mg Subst. gaben 6,412 mg CO <sub>2</sub> und 1,763 mg H <sub>2</sub> O
3,778 mg Subst. gaben 0,313 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (21°, 728 mm)
4,541 mg Subst. verbrauchten 1,961 cm <sup>3</sup> 0,02-n. KJO <sub>3</sub>
C <sub>18</sub> H <sub>23</sub> O <sub>7</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> Ber. C 47,20 H 5,03 N 9,24 S 13,95%
(457,73) Gef. ,, 47,04 ,, 5,30 ,, 9,21 ,, 13,85%

### 3. Darstellung des *l*-Methioninsalzes der 4'-Methyl-4-nitro-diphenylamin-2-sulfosäure.

Die warme filtrierte Lösung von 1 g *l*-Methionin ( $[\alpha]_D^{22} = +24,3^{\circ} \pm 1^{\circ}$  in 1-n. HCl) in 20 cm<sup>3</sup> Wasser wurde mit 13,5 cm<sup>3</sup> 0,5-n. 4'-Methyl-4-nitro-diphenylamin-2-sulfosäure-Lösung versetzt. Das Gemisch wurde unter vermindertem Druck auf ca. 10 cm<sup>3</sup> eingedampft und über Nacht in den Eisschrank gestellt. Am andern Tag wurde das Salz abgesaugt, in 10 cm<sup>3</sup> heissem Wasser gelöst, filtriert und eine halbe Stunde mit Eiswasser gekühlt. Nach dem Absaugen wurde erneut in 6 cm<sup>3</sup> heissem Wasser gelöst und langsam krystallisiert. Es wurden 0,8 g gelbe Nadeln vom Smp. 198–199° (korr.) erhalten.

Das Salz ist schwer löslich in Äther, Aceton, Dioxan und Chloroform und schwerer löslich in Alkohol als das *d,l*-Isomere. Es enthält kein Krystallwasser. Zur Analyse wurde 24 Stunden im Hochvakuum bei 110° getrocknet.

3,180 mg Subst. gaben 6,560 mg CO <sub>2</sub> und 1,739 mg H <sub>2</sub> O
4,201 mg Subst. gaben 0,350 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (17°, 738 mm)
2,720 mg Subst. verbrauchten 1,98 cm <sup>3</sup> 0,02-n. KJO <sub>3</sub>
C <sub>18</sub> H <sub>23</sub> O <sub>7</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> Ber. C 47,20 H 5,03 N 9,24 S 13,95%
(457,73) Gef. ,, 47,06 ,, 5,02 ,, 9,52 ,, 14,12%

### 4. Löslichkeitsbestimmung des *l*- und *d,l*-Salzes von Methionin mit 4'-Methyl-4-nitro-diphenylamin-2-sulfosäure.

Je 200 mg Substanz des *d,l*- bzw. *l*-Salzes wurden in 100 cm<sup>3</sup> Erlenmeyer-Kölbchen eingewogen und mit 40 bzw. 20 cm<sup>3</sup> dest. Wasser überschichtet. Um das Löslichkeitsgleichgewicht zu erreichen, wurde über einem Quecksilberverschluss, dessen Ansatz die Flasche gut verschloss, 8 Stunden in Eiswasser gerührt. Dann wurde vorsichtig und rasch in eine gekühlte Vorlage abgesaugt und aus diesen Filtraten mit aliquoten Mengen der Gehalt an Trockensubstanz durch Eindampfen bestimmt. Diese approximative Löslichkeitsbestimmung ergab folgendes Resultat:

Vom *d,l*-Salz lösten sich 3,57 mg pro cm<sup>3</sup> Wasser bei 0° C, vom *l*-Salz lösten sich 9,37 mg pro cm<sup>3</sup> Wasser bei 0° C. Das Racemat besitzt somit eine Löslichkeit, welche weit kleiner ist als das Doppelte der Löslichkeit des *l*-Salzes, was auf ein echtes Racemat schliessen lässt.

### 5. Fraktionierungsbeispiel Nr. 1 (Krystallisation des *l*-Salzes).

2,8 l einer wässrigen Lösung, welche 40 g Methionin von  $[\alpha]_D^{22} = +18^{\circ} \pm 1^{\circ}$  (1-n. HCl) enthielt, wurde auf 70° erwärmt und mit 700 cm<sup>3</sup> (1,3 Mol) 0,5-n. 4'-Methyl-4-nitro-diphenylamin-2-sulfosäure-Lösung versetzt. Dann wurde die Reaktionsmischung langsam auf Zimmertemperatur abgekühlt, mit einem Impfkristall des *d,l*-Methioninsalzes der 4'-Methyl-4-nitro-diphenylamin-2-sulfosäure versetzt und zwei Tage bei Zimmertemperatur belassen. Das während dieser Zeit in prachtvollen Prismen auskrystallisierte *d,l*-Salz wurde abfiltriert und bei 40° C am Vakuum getrocknet. Ausbeute 30,8 g Smp. 153–155° (unkorr., Sintern bei 98–100°).

Zersetzung des *d,l*-Salzes: die 30,8 g *d,l*-Sulfosalz wurden in 400 cm<sup>3</sup> Wasser bei 40° gelöst und in einem geräumigen Becherglas gerührt. Dann wurde eine frisch filtrierte Lösung von 10 g (ber. 9,75 g) frisch umkrystallisierten Bariumhydroxyds in 200 cm<sup>3</sup> Wasser

ziemlich rasch zugetropft. Das Bariumsalz der Sulfosäure fiel aus und wurde nach 4-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen und getrocknet. Es kann zur Gewinnung der Sulfosäure wieder verwendet werden. Das Waschwasser und das Filtrat wurden noch mit 2-n.  $H_2SO_4$  ausbalanciert und das ausgefallene  $BaSO_4$  abfiltriert. Dann wurde die Lösung im Vakuum beinahe zur Trockne verdampft. Das gelb gefärbte Methionin wurde nun mit 100 cm<sup>3</sup> Alkohol aus dem Kolben in ein Becherglas gespült und ca. 4 Stunden im Eisschrank stehen gelassen. Das nach dem Absaugen beinahe farblose Methionin wurde in der 10-fachen Menge Wasser bei ca. 90° gelöst, heiss filtriert und mit dem doppelten Volumen warmem Alkohol versetzt. Nach Krystallisation über Nacht wurde abfiltriert und am Vakuum bei 60° getrocknet. Ausbeute 5,6 g.

$$[\alpha]_D^{25} = -0,06^0 \pm 1^0 \quad (c = 2,961; 6,30\text{-n. HCl})$$

Ber. N 9,39 Gef. N 9,20% (*Kjeldahl*)

Die ursprüngliche Lösung (Volumen 3,5 l), aus der das *d,l*-Salz durch Krystallisation entfernt worden war, und welche noch das *l*-Salz enthält, wurde im Vakuum auf 500 cm<sup>3</sup> eingengt und 2½ Stunden im Kühlschränk stehen gelassen. Es fiel ein gelbes Salz aus, welches abfiltriert und getrocknet wurde. Ausbeute 35 g. Smp. 191–193° (unkorr., bei 170° leichtes Sintern). Durch weiteres Eindampfen wurden noch 9,2 g gelbes *l*-Salz gewonnen vom Smp. 190–192° (unkorr.). Die Mutterlauge enthielt noch 7,2 g eines orangefarbenen Niederschlages vom Zersetzungspunkt 224–227° (unkorr.), offenbar die überschüssige freie Sulfosäure.

Zersetzung des *l*-Salzes: die 1. und 2. Fraktion von 44,2 g des *l*-Salzes wurden unter Rühren in 800 cm<sup>3</sup> warmem Wasser gelöst und mit einer Lösung von 15 g (ber. 14,3 g) Bariumhydroxyd in 300 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt. Dann wurde genau so verfahren, wie es bei der Zersetzung des *d,l*-Salzes beschrieben ist. Das durch Eindampfen erhaltene gelb gefärbte *l*-Methionin wurde mit 200 cm<sup>3</sup> Alkohol in ein Becherglas gespült, nach 4-stündigem Stehen im Kühlschränk abgesaugt und mit 100 cm<sup>3</sup> Alkohol gewaschen. Dieses Rohprodukt wurde wie oben aus der 10-fachen Menge heissem Wasser und dem doppelten Volumen Alkohol unkrystallisiert.

1. Fraktion 12,5 g. Aus den vereinigten Mutterlauen konnte noch eine zweite Fraktion gewonnen werden. 2. Fraktion 2,6 g.

$$1. \text{ Fraktion } [\alpha]_D^{22} = +23,70^0 \pm 1^0 \quad (c = 3,041; 6,30\text{-n. HCl})$$

Ber. N 9,39 Gef. N 9,28% (*Kjeldahl*)

$$2. \text{ Fraktion } [\alpha]_D^{22} = +24,32^0 \pm 1^0 \quad (c = 2,990; 6,30\text{-n. HCl})$$

Ber. N 9,39 Gef. N 9,16% (*Kjeldahl*)

#### 6. Fraktionierungsbeispiel Nr. 2 (ohne Krystallisation des *l*-Salzes).

(Dieses Beispiel entspricht den serienmässigen Ansätzen, wie sie sich durch die Erfahrung ergaben. Es war dabei nicht nötig, das *l*-Salz als solches zu isolieren, sondern man zersetzte die Mutterlauge, aus der das *d,l*-Salz entfernt worden war, direkt mit Bariumhydroxyd.)

50 g Methionin von  $[\alpha]_D^{22} = +18^0 \pm 1^0$  (1-n. HCl) wurden in 2,8 l heissem Wasser gelöst und mit 720 cm<sup>3</sup> 0,5-n. 4'-Methyl-4-nitro-diphenylamin-2-sulfosäure-Lösung versetzt (geringer Überschuss). Nachdem langsam auf Zimmertemperatur abgekühlt war, wurde mit dem *d,l*-Salz angeimpft und 48 Stunden stehen gelassen. Während dieser Zeit krystallisierten 48 g *d,l*-Sulfosalz, welches abfiltriert und getrocknet wurde. Dieses Salz wurde mit der berechneten Menge Bariumhydroxyd (16,2 g) gemäss Beispiel Nr. 1 zersetzt und daraus 8,2 g *d,l*-Methionin isoliert.

$$8,2 \text{ g, } [\alpha]_D^{23} = 0,03^0 \pm 1^0 \quad (c = 8,50; 1\text{-n. HCl})$$

Die Mutterlauge des *d,l*-Salzes wurde direkt mit 40,8 g Bariumhydroxyd zersetzt und mit 2-n.  $H_2SO_4$  ausbalanciert. Aus dem durch Eindampfen verbliebenen Rückstand wurden, wie oben beschrieben, zwei Fraktionen *l*-Methionin isoliert.

## 1. Fraktion 30,5 g.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +23,20^{\circ} \pm 1^{\circ} \quad (c = 9,54; 1\text{-n. HCl})$$

## 2. Fraktion 3,2 g.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +23,78^{\circ} \pm 1^{\circ} \quad (c = 8,72; 1\text{-n. HCl})$$

In einigen Fällen wurde bei der Zersetzung des *d,l*-Salzes eine kleine zweite oder dritte Fraktion Methionin isoliert, welche nicht mehr ganz inaktiv, sondern etwa halb racemisch war. Diese Fraktion wurde dann von neuem in den Prozess zurückgeführt. Das ursprüngliche Methionin enthält gemäss der Drehung (+ 18°) ca. 13 g *d,l*- und ca. 37 g *l*-Form. Davon wurden isoliert 8,2 g *d,l*-Methionin oder 63% und 33,7 g *l*-Methionin oder 91%.

## 7. Bemerkung zu den Drehungen.

Aus der nachstehenden Tabelle geht hervor, dass die spezifische Drehung von *l*-Methionin innerhalb von 1–10-proz. Lösungen von der Konzentration unabhängig ist. Zudem ist der Grenzwert der Drehung bereits in 1-n. HCl bis auf ca. 0,5° erreicht.

<i>l</i> -Methionin; N = 9,28% ( <i>Kjeldahl</i> ); 1. Fraktion, Beispiel 1	
HCl 6,30-n.	HCl 1,05-n.
C = 3,041, $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = +23,70^{\circ} \pm 1^{\circ}$	C = 2,976, $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +23,78^{\circ} \pm 1^{\circ}$
C = 6,018, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +23,68^{\circ} \pm 0,5^{\circ}$	C = 6,039, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +23,50^{\circ} \pm 0,5^{\circ}$
C = 10,006, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +23,97^{\circ} \pm 0,3^{\circ}$	C = 9,989, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +23,25^{\circ} \pm 0,3^{\circ}$

Als Vergleichsmaterial diente ein *d*(+)-Methionin, welches aus synthetischem *d,l*-Methionin nach *Windus* und *Marvel*<sup>1)</sup> mit Brucin gespalten wurde.

*d*(+) Methionin, von uns gespalten:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{15,5} = -24,1^{\circ} \pm 0,5^{\circ} \quad (c = 2,304; 6,30\text{-n. HCl})$$

$$[\alpha]_{\text{D}}^{16} = +7,99^{\circ} \pm 0,5^{\circ} \quad (c = 2,272; \text{Wasser})$$

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -21,45^{\circ} \pm 0,7^{\circ} \quad (c = 3,220; 0,20\text{-n. HCl})$$

*d*(+) Methionin nach *Windus* und *Marvel*:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +8,12^{\circ} \pm 0,5^{\circ} \quad (c = 0,80; \text{Wasser})$$

$$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -21,18^{\circ} \pm 0,5^{\circ} \quad (c = 0,80; 0,2001\text{-n. HCl})$$

Die Analysen verdanken wir teils Hrn. *W. Manser*, Mikroanalytisches Laboratorium der E.T.H., teils Hrn. Dr. *G. Frey* von der *Aligena A.G.*, Basel.

## Zusammenfassung.

Es wird ein Verfahren beschrieben zur Trennung von *d,l*- und *l*-Methionin aus teilweise racemischem Methionin, darauf basierend, dass die Salze von *d,l*- und *l*-Methionin mit 4'-Methyl-4-nitro-diphenylamin-2-sulfosäure in Wasser verschiedene Löslichkeiten aufweisen und verschieden kristallisieren.

Wissenschaftliche Laboratorien der *Aligena A.G.*, Basel.

<sup>1)</sup> loc. cit.