

# Über das optische Drehungsvermögen des Tyrosins und Cystins.

Von Dr. **Julius Mauthner**.

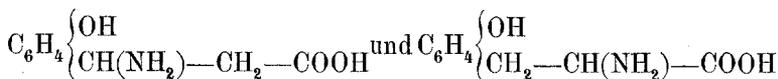
(Aus dem Laboratorium des Herrn Prof. E. Ludwig in Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. April 1882.)

## I. Tyrosin.

Die Auffassung des Tyrosins als Oxyphenylamidopropionsäure, zuerst von v. Barth<sup>1</sup> ausgesprochen und von Baumann<sup>2</sup> durch den Nachweis der Bildung von Hydroparacumarsäure bei der Fäulniss des Tyrosins bestätigt, lässt nur zwei Constitutionsformeln für diesen Körper zu, die sich bloss durch die Stellung der Gruppe NH<sub>2</sub> von einander unterscheiden.

Es sind dies die beiden Formeln:



Jede der beiden Formeln weist ein sogenanntes „asymmetrisches“ Kohlenstoffatom auf, d. h. ein solches, welches mit vier verschiedenen Atomgruppen, resp. Atomen verbunden erscheint und es war unter Berücksichtigung der Hypothese von Le Bel und van't Hoff über die Ursache des optischen Drehungsvermögens organischer Substanzen wohl denkbar, dass das Tyrosin die Fähigkeit besitzen könnte, in seinen Lösungen die Ebene des polarisirten Lichtstrahles abzulenken.

Zu jenem Interesse, welches eine positive Entscheidung dieser Frage als ein in dem Sinne jener Hypothese gelegener Beitrag zur Kenntniss eines wichtigen Körpers bieten konnte, gesellt sich ein weiteres bei der Berücksichtigung des Problems

<sup>1</sup> Ann. 152. 96.

<sup>2</sup> Ber. D. chem. Ges. XII. 1452.

der Synthese des Tyrosins, welches bereits zu wiederholten Malen Gegenstand der Erörterung gewesen ist. Denn bei dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse in dieser Richtung ist es für die Beurtheilung der Schwierigkeiten, die der synthetischen Bildung eines Körpers sich entgegenstellen, gewiss von nicht geringem Belange, ob der darzustellende Körper optisch activ ist, oder nicht.

Da ich in der Literatur keinerlei Angabe über die optische Wirksamkeit des Tyrosins vorfand, stellte sich mit sorgfältigst gereinigten Tyrosinproben, die aus Casein, Horn und Seide durch Spalten mit Salzsäure erhalten waren, zunächst bloss qualitative Versuche an dem Hoppe-Seyler'schen Polarisationsapparate an, welche übereinstimmend die ausgesprochene Vermuthung bestätigten.<sup>1</sup> Verschieden concentrirte Lösungen von Tyrosin in Salzsäure oder Kalilauge brachten sehr deutliche Ablenkungen hervor, wie etwa 0·5—1·5procentige Zuckerlösungen, doch nach der entgegengesetzten Seite. Zur Bestimmung der specifischen Drehung verwendete ich ein Tyrosin, das von meinem Freunde Dr. Horbaczewski aus Seide dargestellt worden war. Das noch etwas verunreinigte Product wurde zunächst aus warmem, wässerigem Ammoniak unter Zusatz von Kohle umkrystallisirt, die durch unvollständiges Austreiben des Ammoniaks erhaltene, kaum gefärbte Krystallmasse nach dem Absaugen und Waschen in verdünnter Salzsäure gelöst, nach neuerlicher Behandlung mit Thierkohle filtrirt, und mit essigsauerm Natron gefällt.

Der blendend weisse Niederschlag wurde darauf mit grossen Mengen Wasser gewaschen. Das Tyrosin wurde so vollkommen rein und aschefrei erhalten. Die Verbrennung gab folgende Werthe:

0·3007 Grm. gaben 0·1668 Grm. Wasser und 0·6584 Grm. Kohlensäure.

	Berechnet:	Gefunden:
C.....	59·67.....	59·72
H.....	6·08.....	6·16

---

<sup>1</sup> Auch Tyrosin aus zwei pathologischen Harnen nach der Methode von Frerichs und Städeler erhalten, sowie tyrosinsulfonsaures Baryum erwiesen sich als linksdrehend

Die Bestimmungen der specifischen Drehung wurden in einem Wild'schen Polaristrobometer mit einer Lösung in Salzsäure und zwei verschiedenen concentrirten Lösungen in Kalilauge ausgeführt.

I. Lösung in Salzsäure mit 21·07 Gewicht Proc. HCl.

Concentration der Lösung:  $c = 4\cdot51$  Grm. in 100 Cub. Ctm.

Beobachtungstemperatur:  $t = 16\cdot2^\circ$  C.

Abgelesener Winkel  $\alpha$  (Mittel aus zahlreichen von zwei Beobachtern angestellten, gut übereinstimmenden Ablesungen)  $= -0\cdot72^\circ$ .

Länge des Rohres:  $l = 2$  Decim.

$$\frac{100}{l} \frac{\alpha}{c} = [\alpha]_D = -7\cdot98^\circ$$

II. Lösung in Kalilauge mit 11·598 Gew. Proc. KHO.

1.	$c$	$=$	5·8
	$l$	$=$	2
	$t$	$=$	$20\cdot5^\circ$ C.
	$\alpha$	$=$	$-1\cdot045^\circ$
	$[\alpha]_D$	$=$	$-9\cdot01$
2.	$c$	$=$	11·51
	$l$	$=$	2
	$t$	$=$	$16\cdot1$ C.
	$\alpha$	$=$	$-2\cdot04^\circ$
	$[\alpha]_D$	$=$	$-8\cdot86^\circ$

Ob die Differenzen zwischen den Resultaten in der verschiedenen Concentration einerseits, in der Verschiedenheit des Lösungsmittels andererseits begründet sind, oder den bei so geringem Drehungsvermögen schwer ins Gewicht fallenden Beobachtungsfehlern ihre Entstehung verdanken, möge einstweilen dahingestellt bleiben. Wahrscheinlich besitzt das Tyrosin in saurer Lösung in der That ein anderes Drehungsvermögen, als in alkalischer, eine Erscheinung, die bei Asparagin und Asparaginsäure sogar in der Verschiedenheit der Drehungsrichtung zu Tage tritt, die beide in saurer Lösung nach rechts, in alkalischer nach links ablenken.

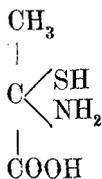
Ob mit zunehmendem Gehalt der alkalischen Tyrosinlösung wirklich ein Sinken der specifischen Drehung eintritt, wie es nach

den ermittelten Zahlen scheinen möchte, müsste ebenso durch weitere Versuche festgestellt werden, wie es für den Einfluss grösseren oder geringeren Gehaltes der Lösungsmittel an Säure oder Alkali und für den Einfluss verschiedener alkalischer oder saurer Substanzen erforderlich wäre.

Ich begnüge mich mit den oben wiedergegebenen Zahlen, weil eine sehr ausgedehnte Reihe von Versuchen zur Beantwortung dieser Fragen erforderlich wäre und das Interesse der Chemiker doch in erster Linie darauf gerichtet ist, ob ein Körper überhaupt optisch activ ist, oder nicht, und weil im vorliegenden Falle die genaue Kenntniss des specifischen Drehungsvermögens und dessen Abhängigkeit von Concentration und Gegenwart verschiedener Mengen inactiver Substanzen, wie Salzsäure oder Alkali, nicht den Werth hat, wie etwa beim Zucker oder anderen Körpern, deren Drehungsvermögen für quantitative Bestimmungen praktisch verwendet wird.

## II. Cystin.

Ähnliche Erwägungen, wie jene, die zur Frage führten, ob Tyrosin optisch activ sei, veranlassten einen Versuch mit dem Cystin. Mochte man die Gruppen SH und NH<sub>2</sub> auf zwei verschiedene Kohlenstoffatome sich vertheilt vorstellen, oder die neuerdings von Baumann und Preusse<sup>1</sup> vorgeschlagene aus der Analogie mit dem Bromphenylcystin abgeleitete, wahrscheinlichere Formel



der Betrachtung zu Grunde legen, in beiden Fällen schien die Vermuthung gerechtfertigt, das Cystin werde vielleicht ebenfalls Drehungsvermögen besitzen. Die Beobachtung zeigte auch, dass dem Cystin in hohem Grade diese Eigenschaft zukomme. Es lenkt stark nach links ab. Durch eine kleine Menge der in Salzsäure gelösten Substanz aus einigen Steinfragmenten, die ich der Liberalität der Herren Prof. Albert und Prof. R. v. Dittel verdanke,

<sup>1</sup> Zeitschr. f. physiol. Chemie. V. 328.

wurde bei einem qualitativen Versuche im Hoppe-Seyler'schen Apparate ein Farbenunterschied hervorgebracht, wie von einer Lösung, die 15 Procent Zucker enthält.

Nicht unerwähnt will ich es lassen, dass nach den Versuchen von Baumann und Preusse<sup>1</sup> bei Fütterung mit Brombenzol im Harn eine stark linksdrehende Substanz auftritt, bei deren leicht eintretender Spaltung unter gleichzeitigem Verschwinden der Linksdrehung sich jene Bromphenylmercaptursäure abscheidet, die durch Behandeln mit Säuren ein Derivat des Cystins, das Bromphenyleystin liefert.

---

<sup>1</sup> Zeitschr. f. physiol. Chemie. V. 310.

---