

Über das Leucin aus Nackenband

von

Dr. M. Samec.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. November 1907.)

Skraup hat vor einiger Zeit die Vermutung ausgesprochen, daß die Angabe von Kwisda, durch Erhitzen von Leucin (aus Kasein) mit Jodwasserstoffsäure entstehe *n*-Capronsäure, dadurch erklärbar wird, daß dem gewöhnlichen Leucin, welches mit Jodwasserstoff infolge der ihm jetzt zugeschriebenen Konstitution Isobutylelessigsäure liefern sollte, α -Aminocapronsäure beigemischt sei, die bei derselben Reaktion normale Capronsäure geben kann. Es schien vor allem notwendig, die Angaben von Kwisda zu prüfen. Ich bin dabei nicht von Leucin aus Kasein, sondern von solchem aus Nackenband des Ochsens ausgegangen, weil dieses nach den Angaben von Erlenmayer und Schäffer¹ in großen Mengen unschwer zu beschaffen ist.

Um das lästige Trocknen des Nackenbandes zu ersparen und doch das von den genannten Chemikern empfohlene Verhältnis von Trockensubstanz, konzentrierter Schwefelsäure und Wasser 1:2:3 anwenden zu können, habe ich in einer Probe den Wassergehalt bestimmt (rund 50%) und dem entsprechend das klein geschnittene feuchte Nackenband mit dem gleichen Gewicht Wasser und dem gleichen Gewicht konzentrierter Schwefelsäure übergossen. Beim Erwärmen im Wasser-

¹ Z. f. Chemie und Pharm., 59, 315.

bad und späteren Kochen erfolgt leicht Lösung ohne tiefergreifende Zersetzung. Es wurden weiterhin im wesentlichen die Angaben von Erlenmayer befolgt, nur mit dem Unterschied, daß die Hauptmenge der Schwefelsäure durch Kalkmilch und erst der Rest mit Baryt gefällt wurde.

Nach dem Einengen erhielt ich Kristalle, die, möglichst von der Mutterlauge getrennt, 35% des ursprünglichen Gewichtes betragen, welche aber nur zum geringsten Teile Leucin enthielten.

400 g dieser Kristallisation aus Wasser umkristallisiert, gaben nur mehr 55 g leucinähnliche Kristalle, und diese in das Chlorhydrat verwandelt, wieder nur mehr 7 g Kristalle. Alle Mutterlaugen kristallisierten nicht oder äußerst schwer.

Infolge dieser geringen Ausbeute wurden weitere 600 g der ersten Rohkristallisation nach Fischer verestert und nach dessen Methode weiter verarbeitet.

Aus den Fraktionen bis 75 und 75 bis 95 (in Summe 50 g) erhielt ich in Summe 41 g Rohleucin vom Fp. 216 bis 225. Durch öfteres Umkristallisieren bekam ich dann 27 g Leucin vom Fp. 290 bis 293 und aus diesen 18 g Leucinchlorhydrat vom Fp. 216.

0·6360 g gelöst in 19·99 g HCl von 20% (α_D) = 18·08.

0·1560 g : 0·1323 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_6H_{13}CO_2HCl$	Gefunden
Cl.....	21·17	21·03

5 g dieses Salzes wurden nun genau nach Kwisda's Angaben mit HJ behandelt. Beim Öffnen der Rohre entwich viel brennbares Gas. Die weitere Behandlung des Rohrinhaltes lieferte nur Spuren von mit Wasserdampf flüchtigen Säuren. Um diese beiläufig untersuchen zu können, wären viel größere Mengen von Leucin notwendig gewesen, als ich besaß; ich versuchte die Frage nach dem mutmaßlichen Vorkommen von normaler Amino-Caprinsäure deshalb durch Oxydation des Leucins zu lösen, wie es gleichzeitig im Institute F. Heckel mit Leucin aus Kasein ausgeführt hat.

7 g des Chlorhydrates wurden mit 3% Kaliumpermanganatlösung oxydiert, wobei auf ein Molekül Leucinchlorhydrat 2 Atome O kamen. Anfangs mußte das Gemisch erwärmt werden, später verlief die Reaktion in der Kälte. Nach Verbrauch der berechneten Menge KMnO_4 wurde das Oxydationsmittel noch solange tropfenweise zugesetzt, als der Aldehydgeruch bemerkbar war. Es wurde nun die farblose Flüssigkeit vom Braunstein abfiltriert, ziemlich stark verdünnt (500 cm^3) und nach Zusatz von Schwefelsäure mit Wasserdampf destilliert. In einem gemessenen Teil des Destillates wurde der Gehalt an Chlorwasserstoff ermittelt, sodann die Salzsäure mit der nötigen Menge Ag_2CO_3 ausgefällt und das Kalksalz der flüchtigen Säure dargestellt, welches in mehreren Fraktionen gewonnen wurde. Die Gesamtmenge betrug 2·1 g.

Von der ersten und zweiten Fraktion wurde die Löslichkeit bei 25° bestimmt.

- I. Fraktion: In 0·592 g Lösung 0·042 g Salz. In 100 Teilen Wasser: 7·64 Salz.
 II. Fraktion: a) In 2·171 g Lösung 0·171 g Salz, entsprechend: In 100 Teilen Wasser 8·55 g. b) Ungelöst gebliebenes Salz von I. und II. In 6·186 g Lösung 0·5227 g Salz. In 100 Teilen Wasser 9·2 Salz.

Von der sub a) erwähnten Fraktion wurde der Ca-Gehalt bestimmt.

0·1620 g Salz lieferten 0·0895 g CaSO_4 .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2 \frac{\text{Ca}}{2}$
Ca	16·2	16·53

Die schwerstlöslichen Anteile sind demnach das Kalksalz der Normalvaleriansäure.

Aus den leichterlöslichen Fraktionen wurden Salze mit größerer Löslichkeit, aber auch mit höherem Gehalt an Calcium erhalten, deshalb müssen auch Fettsäuren von minderem Kohlenstoffgehalt anwesend sein.

Das Auftreten von *N*-Valeriansäure macht es wahrscheinlich, daß dem Leucin aus Nackenband ebenso normales Leucin beigemischt ist, wie nach den analogen Untersuchungen von F. Heckel¹ dem Leucin aus Kasein.

¹ Monatshefte für Chemie, 1907.
