

Notiz über das optische Drehungsvermögen des Leucins und Cystins.

Von

Dr. Julius Mauthner.

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

(Der Redaction zugegangen am 25. Januar 1883).

Vor einiger Zeit habe ich mitgetheilt, dass das Tyrosin und das Cystin optisch activ sind¹⁾. Bei dem Umstande, dass diesen beiden Körpern Formeln mit je einem «asymmetrischen» Kohlenstoffatome zukommen, konnte ein solches Verhalten gegen das polarisirte Licht im Vorhinein vermuthet werden. Dieselbe Vermuthung findet auch bei dem Leucin Raum.

Auch dieses besitzt, wie immer die Kohlenstoffatome in ihm gelagert sein mögen, als α -Amidocapronsäure ein Kohlenstoffatom, das an vier verschiedene Radicale gebunden ist. Der Versuch zeigte, dass Leucin aus Casein thatsächlich optisch activ ist. Es erwies sich als rechtsdrehend. Der Liberalität des Herrn Prof. Habermann verdanke ich eine grössere Menge von Leucin, das aus Casein erhalten worden war. Durch Umkrystallisiren aus ammoniakhaltigem Alcohol (nach Huppert), Auflösen der beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle in heissem Wasser und Fällen mit dem mehrfachen Volumen Alcohol konnte daraus leicht ein reines Präparat erhalten werden.

¹⁾ Monatshefte für Chemie, Bd. III, S. 343.

0,2982 gr. gaben 0,2657 gr. Wasser und 0,5963 gr. Kohlensäure.

	Gefunden:	Berechnet:
C	54,53	54,96
H	9,90	9,92

Das Leucin besitzt in salzsaurer Lösung ein bedeutend höheres Drehungsvermögen als in Kalilauge. Mittelst des Wild'schen Polaristrobometers ermittelte ich folgende Zahlen:

1. Lösung in Salzsäure (1 cc. = 0,1043 gr. H Cl).
 $c = 6,4418$ (gr. Leucin in 100 cc. Lösung).
 $t = 20,2^{\circ}$ C.
 $l = 2$ Decim.
 $\alpha = + 2,26^{\circ}$, daraus
 $[\alpha]_D = + 17,54^{\circ}$

2. Lösung in Kalilauge (1 cc. = 0,1033 gr. KHO).
 $c = 5,6371$ gr.
 $t = 23,7^{\circ}$ C.
 $l = 2$ Decim.
 $\alpha = + 0,75^{\circ}$, daraus
 $[\alpha]_D = + 6,65^{\circ}$.

Vor einer Reihe von Jahren haben bereits Erlenmeyer und Hell¹⁾ Leucin (aus elastischem Gewebe und verschiedenen Eiweisskörpern durch Kochen mit Schwefelsäure erhalten) auf seine optische Wirksamkeit geprüft, jedoch mit negativem Erfolge²⁾. (Dagegen war die durch Oxydation daraus dargestellte Valeriansäure rechtsdrehend).

Nachdem das Drehungsvermögen des Leucins constatirt war, erschien es von einigem Interesse, auch synthetisch dargestelltes Leucin in dieser Richtung zu untersuchen. Da es bisher auf directem Wege noch nicht gelungen ist, einen optisch activen Körper synthetisch darzustellen, sondern nur auf dem Umwege, dass man das bei der Synthese entstehende inactive Gemenge oder die Verbindung von zwei entgegengesetzt drehenden Körpern durch besondere Kunstgriffe

¹⁾ Annalen, Bd. 160 S. 285.

²⁾ Erlenmeyer und Hell sprechen die Vermuthung aus, Leucine verschiedener Herkunft möchten verschiedene Constitution besitzen. Dadurch würde sich vielleicht der obige Widerspruch aufklären lassen.

zerlegte¹⁾, so war es sehr wahrscheinlich, dass das synthetische «Leucin» bloss als ein Isomeres des natürlichen aufzufassen sei, es wäre denn auch im optischen Verhalten damit identisch und so das einzige Beispiel einer synthetisch auf directem Wege erhaltenen optisch activen Verbindung²⁾. Hüfner³⁾ unterzog die drei bekannten α -Amidocaprone Säuren, nämlich natürliches Leucin, jenes aus Gährungscapronsäure und das aus Valeraldehyd dargestellte einer eingehenden Vergleichung und sprach sich trotz einiger geringfügiger Unterschiede zwischen dem letztgenannten einerseits und den beiden ersteren andererseits dahin aus, dass alle drei Verbindungen als identisch zu betrachten seien. Ein Versuch überzeugte mich, dass synthetisch nach den Angaben von Hüfner⁴⁾ aus Valeraldehyd und aus Bromcapronsäure⁵⁾ dargestellte «Leucine» optisch unwirksam sind. Es ist somit das natürliche Leucin mit keinem von beiden identisch, und da diese letzteren ihren Eigenschaften nach und vermöge ihrer Entstehung (aus normaler⁶⁾ Gährungscapronsäure und aus Isovaleraldehyd) untereinander verschieden sind, so kennen wir demnach drei isomere α -Amidocaprone Säuren. Dass diese nicht identisch sein können, geht übrigens auch schon

¹⁾ Durch Auslesen von Krystallen, mit Hilfe der verschiedenen Löslichkeit von Verbindungen mit anderen optisch wirksamen Körpern, durch Zerstörung der einen Isomeren durch niedere Organismen (wobei aber immer die der natürlichen entgegengesetzt drehende Verbindung übrig bleibt); siehe hierüber: Landolt: Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen. Braunschweig 1879, S. 30 und ferner: Le Bel: Comptes rendus, T. 87, p. 213; T. 89, p. 312; T. 92, p. 533 und Lewkowitsch: Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft Bd. XV, S. 1505.

²⁾ Die gleiche Frage scheint sich nunmehr auch für das von Erlenmeyer und Lipp dargestellte künstliche Tyrosin zu ergeben.

³⁾ Journal für practische Chemie. N. F. Bd. I. S. 6, 1870.

⁴⁾ Loc. cit.

⁵⁾ Die zu diesen Versuchen verwendete Gährungscapronsäure war aus den Fabriken von Kahlbaum und Schuchardt bezogen.

⁶⁾ Siehe Lieben, Annalen, Bd. 170, S. 89.

daraus hervor, dass die drei ihnen entsprechenden Oxy-säuren untereinander verschieden sind¹⁾.

II.

In meiner ersten Notiz über das Drehungsvermögen des Cystins habe ich es unterlassen, Zahlenangaben zu machen. Wenn auch seither von Kütz²⁾ eine Angabe für die Grösse des Drehungsvermögens vom Cystin mitgetheilt worden ist, so will ich dennoch hier die von mir ermittelten Zahlen nachtragen, umso mehr, als dieselben wesentlich von der Angabe Kütz (-142°) abweichen. Durch Auflösen der Concremente in Ammoniak, langsames Verdunsten desselben, Auflösen der ziemlich grossen Krystalle in Salzsäure, Behandeln mit Thierkohle, Fällen mit essigsäurem Natron und Waschen wurde das Cystin rein erhalten. Sein Drehungsvermögen wurde in zwei verschieden concentrirten Lösungen, die mit Salzsäure von 11,2 Gew. Proc. hergestellt waren bestimmt:

Concentration	2,108	0,8404
Temperatur	19,5° C.	20,0° C.
Länge des Rohrs in Decim.	2	2
Beobachteter Winkel α . . .	$- 8,68^\circ$	$- 3,46^\circ$
Daraus $[\alpha]_D$	$- 205,88^\circ$	$- 205,85^\circ$

Wahrscheinlich hat Kütz ein anderes Lösungsmittel angewendet, und rührt daher der Unterschied unserer Bestimmungen. An die Thatsache, dass Cystin stark linksdrehend ist, möchte ich eine Bemerkung knüpfen. Nach den Untersuchungen von Baumann und Preusse ist das Cystin als ein Product des normalen Stoffwechsels anzusehen. Aus diesem Grunde sprach Herr Prof. Hoppe-Seyler im vorigen Jahre in seinen Vorlesungen die Vermuthung aus, das Cystin sei möglicherweise ein sehr häufiger, vielleicht ein normaler

¹⁾ Es sind dies: Leucinsäure aus Leucin, α -Oxycapronsäure aus α -Bromcapronsäure (Ley, Jelisafow; siehe Beilstein Handbuch, S. 435) und die Leucinsäure von Erlenmeyer und Sigel. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Bd. 7, S. 1109.

²⁾ Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Bd. XV S. 1401.

Bestandtheil des Harnes. Das starke Linksdrehungsvermögen des Cystins erscheint mir nun in dieser Beziehung darum von einiger Bedeutung, weil Haas¹⁾ bekanntlich bei der optischen Untersuchung einer grossen Zahl von Harnen Linksdrehung beobachtete, die, wenn vielleicht auch nicht vom Cystin selbst, doch möglicherweise von einem Derivate desselben verursacht sein konnte.

¹⁾ Centralblatt für die medicinischen Wissenschaften. 1876. S. 149.