

## Beitrag zur Kenntniss des Leucins.

Von

**Dr. Bernhard Gmelin.**

(Aus dem physiologisch-chemischen Institute zu Tübingen.)

Auszug aus einer der naturwissenschaftlichen Facultät zu Tübingen am 23. November 1892  
vorgelegten Inauguraldissertation.

(Der Redaction zugegangen am 5. März 1893.)

Seitdem zuerst die französischen Forscher Gerhardt, Laurent<sup>1)</sup> und Cahours<sup>2)</sup> auf Grund genauer Analysen, deren Richtigkeit in Deutschland durch Strecker<sup>3)</sup> bestätigt ward, eine empirische Formel für das Leucin aufgestellt und in ihm ein Homologon des «Glycins» vermuthet hatten, seitdem weiter einige Beobachtungen über gewisse eigenthümliche Zersetzungsweisen, die es erleidet, es wahrscheinlich gemacht, dass das Leucin eine Amidocaprinsäure sei, und seitdem es endlich Hüfner<sup>4)</sup> gelungen war, den Körper durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 140° sogar direct in Caprinsäure und Ammoniak zu zerlegen, hat die Kenntniss der Constitution dieses physiologisch so wichtigen Stoffes lange Zeit eine wesentliche Förderung nicht mehr erfahren.

Wohl musste man sich sagen, dass entsprechend den verschiedenen Amidocaprinsäuren, die denkbar sind, es auch verschiedene sogenannte «natürliche» — d. h. vom lebenden Organismus als Bausteine verwandte — Leucine geben könne, und es hatte deshalb auch Hüfner<sup>5)</sup> bereits den Versuch

<sup>1)</sup> Compt. rend. XXVII, 256.

<sup>2)</sup> Compt. rend. XXVII, 265.

<sup>3)</sup> A. Ch. Pharm. 72, 89.

<sup>4)</sup> Zeitschr. f. Chem., 1868, S. 391.

<sup>5)</sup> Journ. f. pr. Ch., [2], 1, 6.

unternommen, über die Constitution eines natürlichen Leucins durch Vergleichung von dessen Eigenschaften mit den Eigenschaften zweier Amidocaprinsäuren, die er auf synthetischem Wege, die eine aus dem Monobromsubstitutionsprodukte der Gährungscaprinsäure, die andere aus Isovaleraldehyd gewonnen, einigen Aufschluss zu erhalten; allein zu einer endgültigen Entscheidung war die ganze Frage, wie wir jetzt wissen, überhaupt damals noch gar nicht reif. Dazu fehlte vor Allem die Kenntniss derjenigen Art von Isomerie, die sich in dem Vorhandensein oder Nichtvorhandensein der sogenannten optischen Aktivität, sowie im Falle von deren Vorhandensein durch das jeweilige Vorzeichen derselben zu erkennen gibt.

Erst im Jahre 1883 hat Mauthner<sup>1)</sup>, angeregt durch Le Bel's und van t'Hoff's Betrachtungen über das asymmetrische Kohlenstoffatom, unter anderen Körpern auch das Leucin auf seine optische Aktivität geprüft und hierbei festgestellt, dass mit Salzsäure aus Casëin gewonnenes Leucin in der That rechtsdrehend ist, wogegen die oben erwähnten synthetisch gewonnenen Präparate beide inaktiv sind.

Seitdem ist aber unsere Kenntniss des Leucins durch die sorgfältigen, mehrere Jahre hindurch fortgesetzten, Untersuchungen E. Schulze's<sup>2)</sup> und seiner Schüler sehr wesentlich erweitert worden. Diese Forscher zeigten nämlich, dass das optisch inaktive Leucin, das man durch Kochen von pflanzlichem Eiweiss mit Barytwasser erhält, in der That  $\alpha$ -Amidoisobutylelessigsäure ist, und desshalb genau mit jener ebenfalls optisch inaktiven  $\alpha$ -Amidoisobutylelessigsäure übereinstimmt, die man aus dem Isovaleraldehyd nach dem bekannten synthetischen Verfahren gewinnt.

Schulze und Likiernik bewiesen die Identität der beiden in dreifacher Weise:

1. indem sie die Löslichkeit der Amidosäuren selber verglichen und gleich fanden;

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr., Bd. 7, S. 223.

<sup>2)</sup> Diese Zeitschr., Bd. 9, S. 63, 1885; B. B. XXIV, S. 669, 1891.

2. indem sie mit Hülfe einer Aussaat von *Penicillium glaucum* aus beiden Präparaten ihre optisch aktiven und zwar nach links drehenden Isomeren darstellten, die Stärke von deren Aktivität massen und die letztere abermals bei beiden gleich gross fanden; und indem sie
3. aus beiden die entsprechenden Oxysäuren bereiteten und beim Vergleiche von deren Eigenschaften auch die Identität dieser Derivate feststellten.

Wie man sieht, bedienten sich die verschiedenen Forscher zur Feststellung der Isomerieverhältnisse des Leucins zunächst der Synthese und alsdann des Vergleichs einer oder mehrerer, verschiedener, auf solche Weise gewonnener Präparate mit einem durch Zersetzung von Eiweiss erhaltenen, sogenannten natürlichen Leucin.

Auf den Rath des Herrn Professor Hüfner habe ich es unternommen, die Frage nach der Constitution einiger natürlicher Leucine durch successiven Abbau derselben bis zu den ihnen zu Grunde liegenden Capronsäuren direct zu lösen.

Von den gewählten Leucinen waren zwei thierischen, das dritte pflanzlichen Ursprungs. Das letztere verschaffte ich mir durch Extraction von Hefe; die beiden ersten, das eine aus Casëin, das andere aus dem Eiweiss des Hämoglobins, und zwar durch Kochen dieser Körper mit Salzsäure und Zinnchlorür nach der von Hlasiwetz und Habermann<sup>1)</sup> eingeschlagenen, von Drechsel und Siegfried<sup>2)</sup> modificierten Methode.

Aus der Hefe stellte ich mir das Material folgendermassen dar:

Das wässrige Extract von frischer Presshefe wurde durch Eintropfenlassen in absoluten Alkohol von dem invertierenden Ferment der Hefe befreit. In dem Filtrat, das nach dem Abdestillieren des Alkohols in Folge von Anwesen-

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm., 169, 1873.

<sup>2)</sup> B. B. XXIV, 1891, 3.

heit freier Phosphorsäure sauer reagirte, entfernte ich zuerst mittelst Phosphorwolframsäure, die nach dem Drechsel-<sup>1)</sup> Verfahren bereitet war, die Basen, um sodann das Filtrat vom Phosphorwolframsäureniederschlag auf Leucin zu verarbeiten. Das hieraus erhaltene Roh-Leucin konnte durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Ammoniak haltendem, 90procentigem Alkohol, sowie durch öfteres Ueberführen in das Kupfersalz vollständig gereinigt werden, ohne die von Schulze<sup>2)</sup> angegebene Methode der fraktionierten Fällung der Kupfersalze befolgen zu müssen. Die Ausbeute betrug im besten Falle nur 0,17% der angewandten Menge Hefe.

Auch aus Casëin und Hämoglobineiweiss — letzteres war aus krystallisiertem Hämoglobin gewonnen und der Rückstand der Häminbereitung nach Nencki — wurde zuerst ein Präparat von Roh-Leucin erhalten, das sich sodann durch öfteres Ueberführen in das Kupfersalz, sowie durch mehrfaches Umkrystallisiren vollständig reinigen liess. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug  $2\frac{1}{2}$ —3% des Ausgangsmaterials.

Alle 3 Präparate<sup>3)</sup> bildeten völlig weisse, atlasglänzende, fettig anzufühlende, von Wasser sehr schwer benetzbare, ausserordentlich leichte Blättchen. Langsam erhitzt sublimierten sie, ohne zu schmelzen und ohne Rückstand, während beim raschen Erhitzen Bräunung und Geruch nach Amylamin eintrat.

Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, das Schulze<sup>4)</sup> als Fällungsmittel für die Phenylamidopropionsäure angibt, gab mit den Lösungen der Leucine selbst nach tagelangem Stehen keine Fällung.

Beim Kochen derselben mit alkalischer Bleioxydhydratlösung, eine Reaktion, die Gorup-Besanez<sup>5)</sup> zur Entschwefelung von Leucin vorschlägt, bildete sich kein Schwefelblei, ein Beweis, dass die Leucine schwefelfrei waren.

<sup>1)</sup> Vergl. Drechsel, B. B. XX, 1887, 2, 1452.

<sup>2)</sup> Diese Zeitschr., Bd. 9, S. 63, 1885.

<sup>3)</sup> Der Kürze halber will ich das aus Hefe erhaltene Leucin mit Hf-Leucin, das aus Casëin erhaltene mit C-Leucin, das aus Hämoglobineiweiss erhaltene mit Hb-Leucin bezeichnen.

<sup>4)</sup> Diese Zeitschr., Bd. 9, S. 63, 1885.

<sup>5)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm., 118, S. 230.

Die Elementaranalysen, die Analysen der in Wasser nahezu unlöslichen Kupfersalze, sowie der Chlorhydrate gaben folgende Werthe:

## Hf-Leucin:

1. 0,1512 gr. Subst. gaben 0,3044 gr. CO<sub>2</sub> und 0,1376 gr. H<sub>2</sub>O.
2. 0,2671 gr. » » 25,7 cbcm. N bei 719 mm. b und 8,5° C.
3. 0,2460 gr. Kupfersalz gaben 0,0614 gr. Cu<sub>2</sub>S.
4. 0,4011 gr. Chlorhydrat gaben 0,3434 gr. AgCl.

## C-Leucin:

5. 0,1244 gr. Subst. gaben 0,2501 gr. CO<sub>2</sub> und 0,1139 gr. H<sub>2</sub>O.
6. 0,1295 gr. » » 0,2604 gr. CO<sub>2</sub> und 0,1146 gr. H<sub>2</sub>O.
7. 0,2283 gr. » » 21,3 cbcm. N bei 725 mm. b und 14° C.
8. 0,3590 gr. Kupfersalz gaben 0,0875 gr. Cu<sub>2</sub>S.
9. 0,4793 gr. Chlorhydrat gaben 0,4068 gr. AgCl.

## Hb-Leucin:

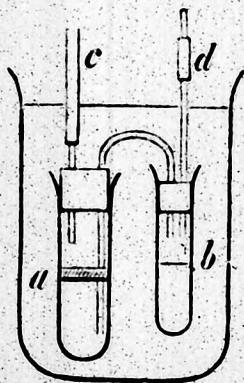
10. 0,1446 gr. Subst. gaben 0,2906 gr. CO<sub>2</sub> und 0,1337 gr. H<sub>2</sub>O.
11. 0,4211 gr. » » 40,8 cbcm. N bei 726,4 mm. b und 10,5° C.
12. 0,3273 gr. Kupfersalz gaben 0,0800 gr. Cu<sub>2</sub>S.
13. 0,4452 gr. Chlorhydrat gaben 0,3769 gr. AgCl.

Hf-L.	C-L.	Hb-L.	Berechnet.
C = 54,90%	54,84%	54,80%	54,96%
H = 10,11	9,83	10,27	9,92
N = 10,95	10,46	11,05	10,69
O = 24,04	24,87	23,88	24,43
Cu = 19,93	19,47	19,54	19,62 auf (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cu
Cl = 21,17	20,99	20,93	21,19 » C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub> .HCl

Die Löslichkeitsverhältnisse wurden beim C-Leucin in Beziehung auf Wasser und Alkohol, bei den beiden anderen nur in Beziehung auf Wasser untersucht, da sich die Löslichkeit in Alkohol als zu gering erwies, um genau festgestellt werden zu können.

Die Bestimmung in der Kälte geschah nach der üblichen Methode. Zur Bestimmung der Löslichkeit in siedendem Wasser musste ich mich des im Folgenden näher beschriebenen Apparates bedienen, da sich das Leucin selbst bei Benützung des Heisswassertrichters aus der heissen Lösung zu rasch wieder ausschied.

In dem weiteren Reagensglas a befindet sich die heiss-gesättigte Lösung von Leucin, das ausgeschieden eine auf der Lösung schwimmende Schicht bildet. b ist ein gewogenes Wägegglas. a ist mit b durch ein Uebersteigrohr verbunden und kann durch Quetschen des Kautschukrohrs c geschlossen werden, während der Glasstöpsel d aus dem Kautschukröhrchen über b erst weggenommen wird, wenn bei c gequetscht wird, um Ueberdestillieren von Wasser zu verhüten. Hat man



die Lösung in a durch Erhitzen des Salzbad, in das der ganze Apparat eingetaucht ist, 5 Min. zum Sieden gebracht, so schliesst man, nachdem man den Glasstöpsel d abgenommen, den Kautschukschlauch c, und es wird nun von der klaren, am Boden von a befindlichen Lösung nach Bedarf nach b hinübergedrückt. Sodann wird b herausgenommen, rasch mit dem eingeschliffenen Stöpsel verschlossen, von der Salzlösung gereinigt, erkalten gelassen und gewogen. Im Uebrigen geschieht die Bestimmung in gewöhnlicher Weise.

Die heisse alkoholische Lösung musste dagegen durch einen Heisswassertrichter filtriert werden, da hier das Leucin nicht obenauf schwamm.

#### a) Hf-Leucin.

1. 7,5976 gr. Lösung enthielten 0,2550 gr. Leucin bei 19° C.
2. 5,5158 » » » 0,3260 » » bei Siedetemperatur der gesättigten Lösung.

#### b) C-Leucin.

1. 8,4309 gr. Lösung enthielten 0,2848 gr. Leucin bei 18° C.
2. 17,3131 » » » 0,5632 » » bei 20° C.
3. 2,9260 » » » 0,0975 » » bei 19° C.
4. 17,5455 » » » 0,5950 » » bei 20° C.
5. 4,7231 » » » 0,3088 » » bei Siedetemperatur der gesättigten Lösung.
6. 18,7113 gr. alkoholischer Lösung enthielten 0,0135 gr. Leucin bei 17° C.
7. 5,7100 » » » 0,0069 » » bei Siedetemperatur der gesättigten Lösung.

(Der Alkohol war in den beiden Fällen 99procentig.)

## c) Hb-Leucin.

1. 26,5640 gr. Lösung enthielten 0,6248 gr. Leucin bei 16° C.
2. 17,4659 » » » 0,3730 » » bei 19° C.
3. 7,9947 » » » 0,4210 » » bei Siedetemperatur  
der gesättigten Lösung.
4. 7,7343 gr. Lösung enthielten 0,3779 gr. Leucin bei Siedetemperatur  
der gesättigten Lösung.

Folgende Tabelle enthält die vorstehend mitgetheilten Resultate im Mittel übersichtlich zusammengestellt:

1 Thl. Leucin.	Temperatur (im Mittel).	Theile Lösungsmittel (im Mittel).
Aus Hefe	19° C	28,8 Thl. Wasser
Aus Casëin	19° C	29 Thl. Wasser
Aus Hb-Eiweiss	19° C	45,8 Thl. Wasser
Aus Hefe	Siedetemp. der gesätt. Lösung	15,9 Thl. Wasser
Aus Casëin	Siedetemp. der gesätt. Lösung	14,3 Thl. Wasser
Aus Hb-Eiweiss	Siedetemp. der gesätt. Lösung	18,7 Thl. Wasser
Aus Casëin	17° C	1385 Thl. Alkohol von 99%
Aus Casëin	Siedetemp. der gesätt. Lösung	826 Thl. Alkohol von 99%

Ihr Verhalten zu polarisiertem Lichte wurde im Wildschen Polaristrobometer untersucht, nachdem ca. 1—1,5 gr. Substanz in etwas mehr als der berechneten Menge Salzsäure gelöst und auf ca. 25 cbcm. verdünnt worden waren. Der Gehalt des Röhreninhalts an Leucin wurde sodann nach der Beobachtung genau festgestellt. Die Wägung der 200 mm. langen, erst leeren, sodann mit destilliertem Wasser von 4° erfüllten Röhre ergab ein Volumen derselben von 22,42 cbcm.

## a) Hf-Leucin.

1. 0,9811 gr. Leucin-Chlorhydrat = 0,7673 gr. Leucin drehten im Mittel um 1,22° nach rechts, woraus  $[\alpha_D] = 17^{\circ},8 = 17^{\circ} 48'$ .
2. 1,1882 gr. Leucin-Chlorhydrat = 0,9301 gr. Leucin drehten im Mittel aus 10 Ablesungen um 1° 25' nach rechts, woraus  $[\alpha_D] = 17^{\circ},15 = 17^{\circ} 9'$ .

## b) C-Leucin.

1. 0,9910 gr. Leucin in Salzsäure gelöst und auf genau 25 cbcm. verdünnt, drehten im Mittel um 1° 22' nach rechts, woraus  $[\alpha_D] = 17^{\circ},17 = 17^{\circ} 10'$ .
2. 0,9158 gr. Leucin-Chlorhydrat = 0,7168 gr. Leucin drehten im Mittel aus 10 Ablesungen um 1° 6' nach rechts, woraus  $[\alpha_D] = 17^{\circ},18 = 17^{\circ} 11'$ .

## c) Hb-Leucin.

- 1,4028 gr. Leucin-Chlorhydrat = 1,0980 gr. Leucin drehten im Mittel von 20 Ablesungen um  $1^{\circ} 24'$  nach rechts, woraus  $[\alpha_D] = 14^{\circ},31 = 14^{\circ} 18'$ .
- 1,1187 gr. Leucin in 20 chem. Normal-Salzsäure gelöst und auf 26,00 ccm. verdünnt, drehten im Mittel von 10 Ablesungen um  $1^{\circ} 14'$  nach rechts, woraus  $[\alpha_D] = 14^{\circ},3 = 14^{\circ} 18'$ .

Hierzu habe ich noch zu bemerken, dass ich geringere Werthe für das specif. Rotationsvermögen erhielt, wenn ich das aus Alkohol umkrystallisierte salzsaure Leucin in der der Concentration entsprechenden Menge Wassers löste und auf sein Drehungsvermögen untersuchte, als wenn ich nach der oben angegebenen Methode verfuhr.

Es drehten z. B. 0,9925 gr. aus Alkohol umkrystallisiertes salzsaures Leucin aus Hämoglobin-Eiweiss, entsprechend 0,7769 gr. Leucin, die in 22,42 chem. der Lösung, welche frei war von überschüssiger Salzsäure, enthalten waren, im Mittel von 10 Ablesungen um  $0,61^{\circ}$  nach rechts, was einem spec. Drehungswinkel von  $8^{\circ},8$  entspricht. Dieselbe Menge Substanz drehte dagegen nach Zugabe von 5 ccm. Normal-Salzsäure im Mittel um  $1^{\circ},0$  nach rechts, und gab daher einen specif. Drehungswinkel von  $14^{\circ},45$ , einen Werth, der dem obigen sehr nahe kommt. Weiterer Zusatz von Salzsäure brachte keine Steigerung mehr hervor. Dasselbe war auch bei den anderen Leucinen zu beobachten. Vielleicht muss man zur Erklärung dieser Erscheinung annehmen, dass das salzsaure Leucin in wässriger Lösung von geringer Concentration z. T. wohl dissociirt<sup>1)</sup> war in Salzsäure und Leucin, welches letzteres allein ja in wässriger Lösung nach links dreht und somit die Wirkung des salzsauren Leucins theilweise compensieren musste. Erst bei Gegenwart des nach dem Gesetz der Massenwirkung geforderten Ueberschusses an Salzsäure wird alles Leucin als salzsaures Leucin vorhanden sein, und damit der normale Drehungswinkel erreicht werden.

Die im Mittel erhaltenen Werthe für das spec. Rotationsvermögen sind in folgender Tabelle wiedergegeben, wozu noch die Resultate früherer Beobachtungen beigelegt sind.

Ausgangsmaterial.	Concentr.	$\alpha$	Apparat.	$[\alpha_D]$	Beobachter.
Conglutin (Salzsäurespaltung)	5%	+ 5 <sup>o</sup> ,0	S.-V.	+ 17 <sup>o</sup> ,3	Schulze.
Conglutin (Ba(OH) <sub>2</sub> -spaltung)		inaktiv			»
Inaktives L. (durch Pen. gl. aktiv gem.)	4,37%	- 4 <sup>o</sup> ,4	S.-V.	- 17 <sup>o</sup> ,4	»
Casöin (Salzsäurespaltung)	6,4418%	+ 2 <sup>o</sup> ,26	W. P.	+ 17 <sup>o</sup> ,54	Mauthner.
C-Leucin (Salzsäurespaltung)	3,96%	+ 1 <sup>o</sup> ,36	»	+ 17 <sup>o</sup> ,17	Gmelin.
Hf-Leucin (Fäulniss)	3,78%	+ 1 <sup>o</sup> ,23	»	+ 17 <sup>o</sup> ,45	»
Hb-Leucin (Salzsäurespaltung)	4,89%	+ 1 <sup>o</sup> ,4	»	+ 14 <sup>o</sup> ,31	»

<sup>1)</sup> Vergl. Curtius und Schulz, B. B. XXIII, 3041.



Diese 3 Leucine, aus Hefe, Casëin und Hämoglobineiweiss, führte ich sodann nach der auch von Schulze eingeschlagenen Methode durch Behandeln mit Natriumnitrit und Schwefelsäure in die entsprechenden Oxysäuren über. Durch Extraction mit Aether und öfteres Ueberführen in das schwerlösliche, grünblaue Kupfersalz wurde die Reinigung der Oxysäuren bewerkstelligt. Bei allen 3 Leucinen stellte die Oxysäure eine weisse, harte, strahlig krystallinische Masse dar, die in Wasser sehr leicht und vollständig löslich war. Die Ausbeute, die nur 37—40% der angewandten Menge Leucin betrug, wurde wohl durch den Umstand beeinträchtigt, dass die salpetrige Säure zugleich eine oxydierende Wirkung ausübte und unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung einen Theil der Oxysäure in Valeriansäure überführte, die in der That auch durch den Geruch wahrnehmbar war.

Im Probierröhrchen erhitzt, geht die Leucinsäure in ihr öliges, in Wasser unlösliches Anhydrid über. Dasselbe bildet sich auch bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbade, kann aber durch Lösen in Natronlauge und Ansäuern mit Essigsäure leicht wieder in die Oxysäure zurückverwandelt werden.

Die Schmelzpunkte wurden bei den aus Casëin und Hefe gewonnenen Leucinsäuren konstant bei  $72^{\circ},5 \text{ C}$  gefunden, während die aus Hämoglobineiweiss erhaltene Oxysäure selbst nach weiteren Reinigungsversuchen schon bei  $67^{\circ}$  zu schmelzen begann.

Die Elementaranalysen, sowie die Analysen der Kupfersalze, des Zink- und Kalksalzes gaben folgende Werthe:

#### Hf-Leucin.

1. 0,3134 gr. Subst. (im Vacuum unter Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet) gaben 0,6257 gr.  $\text{CO}_2$  und 0,2613 gr.  $\text{H}_2\text{O}$ .
2. 0,3040 gr. Kupfersalz gaben 0,0744 gr.  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

#### C-Leucin.

3. 0,4703 gr. Subst. gaben 0,9385 gr.  $\text{CO}_2$  und 0,3932 gr.  $\text{H}_2\text{O}$ .
4. 0,5926 gr. Kupfersalz gaben 0,1458 gr.  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

#### Hb-Leucin.

5. 0,3239 gr. Subst. gaben 0,6478 gr.  $\text{CO}_2$  und 0,2687 gr.  $\text{H}_2\text{O}$ .
6. 0,9590 gr. Kupfersalz gaben 0,2348 gr.  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

7. 0,9084 gr. Zinksalz (aus wässrigem Alkohol unkrystallisiert und über Schwefelsäure getrocknet) gaben bei 105°—110° 0,0240 gr. Verlust = 2,64%, entsprechend  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser<sup>1)</sup>, 0,8844 gr. Zinksalz (bei 105°—110° getrocknet) gaben 0,2562 gr. ZnS.
8. 0,4646 gr. Kalksalz (über Schwefelsäure getrocknet) gaben bei 105° 0,0486 gr. Verlust = 10,46%, entsprechend 2 Mol. Krystallwasser<sup>2)</sup>, 0,4160 gr. Kalksalz (bei 105° getrocknet) gaben 0,0750 gr. CaO.

Hf-L.	C-L.	Hb-L.	Berechnet auf:	
C = 54,44%	54,42%	54,54%	54,54%	} C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>
H = 9,26	9,28	9,21	9,09	
O = 36,30	36,30	36,25	36,37	
Cu = 19,54	19,65	19,55	19,50	(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cu
Zn = —	—	19,41	19,87	(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Zn
Ca = —	—	12,86	13,24	(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ca

Das spezifische Drehungsvermögen der 3 Oxy-säuren wurde ebenfalls im Wild'schen Polaristrobometer und zwar nach derselben Methode wie beim Leucin festgestellt. Als Lösungsmittel diente Wasser. Der Röhreninhalt musste stets im Vacuum unter Schwefelsäure eingetrocknet werden, da beim Abdampfen auf dem Wasserbade ein Verlust unvermeidlich gewesen wäre.

a) Leucinsäure aus Hf-Leucin.

1. 2,0831 gr. Subst. drehten im Mittel von 10 Ablesungen um 51' nach links, woraus  $[\alpha_D] = -4^\circ,34'$ .

b) Leucinsäure aus C-Leucin.

1. 2,7816 gr. Subst. drehten im Mittel von 10 Ablesungen um 1°12' nach links, woraus  $[\alpha_D] = -4^\circ,50'$ .
2. 4,4271 gr. Subst. drehten im Mittel von 10 Ablesungen um 1°34' nach links, woraus  $[\alpha_D] = -3^\circ,58'$ .

c) Leucinsäure aus Hb-Leucin.

1. 2,7284 gr. Subst. drehten im Mittel von 10 Ablesungen um 2°38' nach links, woraus  $[\alpha_D] = -10^\circ,48'$ .
2. 2,7543 gr. Subst. drehten im Mittel von 6 Ablesungen um 2°30' nach links, woraus  $[\alpha_D] = -10^\circ,10'$ .

<sup>1)</sup> Waage, Annal. d. Chem. u. Pharm., 118, S. 287, findet ebenfalls  $\frac{1}{2}$  Mol., dagegen Thudichum, J., 1861, S. 780, 1 Mol.

<sup>2)</sup> Analysen des Kalksalzes sind von Waage nicht angegeben.

Die Löslichkeitsbestimmungen der mit neutralem Zinkacetat gefällten und aus wässrigem Alkohol umkrystallisierten Zinksalze ergaben folgende Werthe:

## a) aus Hf-Leucin.

1. 11,4089 gr. Lösung enthielten 0,0390 gr. Salz bei 19° C.
2. 6,8402 » » » 0,0346 » » bei Siedetemperatur der gesättigten Lösung.

## b) aus C-Leucin.

1. 11,0208 gr. Lösung enthielten 0,0370 gr. Salz bei 19°,5 C.
2. 7,7214 » » » 0,0386 » » bei Siedetemperatur der gesättigten Lösung.

## c) aus Hb-Leucin.

1. 9,9714 gr. Lösung enthielten 0,0341 gr. Salz bei 19° C.
2. 9,1790 » » » 0,0309 » » bei 21° C.
3. 6,8216 » » » 0,0382 » » bei Siedetemperatur der gesättigten Lösung.
4. 8,8930 gr. Lösung enthielten 0,0385 gr. Salz bei Siedetemperatur der gesättigten Lösung.

Eine vergleichende Uebersicht über die Eigenschaften der Oxycapronsäuren und ihrer Salze gibt folgende Tabelle:

	Smp.	Specif. Rotationsvermögen.	Krystallwasser des Zinksalzes.	Löslichkeit des Zinksalzes.	Beobachter.
$\alpha$ -Oxynormalcapronsäure	60°-62°	inaktiv	2 H <sub>2</sub> O	1:681 (16°) 1:470 (100°)	Jelisaſow, Journ. d. russ. Ch. Ges. 12, 367; 9, 131.
$\alpha$ -Oxyisobutylessigsäure	54°-55°	inaktiv	2 H <sub>2</sub> O	0,121:100 (16°)	Guthzeit, A. Ch. Pharm. 209, 239.
aus inaktivem Leucin	50°-52°	inaktiv	—	schwer löslich	Schulze, B. B. XXIV, S, 669.
aus aktivem Leucin	73°	—	$\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> O (Waage) 1 H <sub>2</sub> O (Thudicum)	1:300 (16°) 1:204 (100°)	Waage, A. Chem. Pharm. 118, 207.
aus Hf-Leucin	72°,5	-4°,57	—	1:291,5 (100°) 1:197 (100°)	Gmelin.
aus C-Leucin	72°,5	-4°,4	—	1:297 (19°) 1:199 (100°)	Gmelin.
aus Hb-Leucin	67°-70°	-10°,5	$\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> O	1:294 (20°) 1:204 (100°)	Gmelin.

Die Reduktion der Oxysäuren zu den Fettsäuren wurde zuerst analog der von Lautemann<sup>1)</sup> bei der Milchsäure angewandten Methode durch Erhitzen der Leucinsäure mit Jodwasserstoffsäure in der Retorte vorzunehmen versucht. Allein 2 Versuche, in dieser Weise angestellt, das eine Mal bei 4-, das andere Mal bei 6stündigem Erhitzen am Rückflusskühler, hatten einen negativen Erfolg. Das Reaktionsprodukt, das nach dem Entfärben mit schwefliger Säure im Scheidetrichter mit Wasser gut gewaschen und so von der Jodwasserstoffsäure getrennt wurde, ging nach dem Lösen in Natronlauge und Ansäuern mit Essigsäure nahezu vollständig in Wasser über, ein Beweis, dass noch unveränderte Oxysäure vorhanden war. Ausserdem stimmten die Analyse, sowie die Löslichkeit des aus der erhaltenen Säure dargestellten Zinksalzes ziemlich annähernd auf das Zinksalz der Oxycaprinsäure.

Es wurde deshalb die Reduktion im geschlossenen Röhre vorgenommen. Dabei kamen zweimal je 3,6 gr. der Oxysäure aus Hämoglobineiweiss, 3,5 gr. aus Casëin und 4,4 gr. aus Hefe zur Verwendung. Dieselben wurden je mit 15—20 ccm. bei 0° rauchender Jodwasserstoffsäure und 0,5—1 gr. überschüssigem gelbem Phosphor in eine Röhre eingeschmolzen und im Schiessofen auf 140° erhitzt. Nach 6stündigem Erhitzen war der Phosphor in einigen der Röhren ganz, in den andern grösstentheils verschwunden. Der Röhreninhalt stellte nach dieser Zeit eine nahezu farblose Flüssigkeit dar, auf welcher etwa 4—5 ccm. eines ganz schwach gelblich gefärbten Oeles schwammen. Weiteres 6stündiges Erhitzen veränderte das Aussehen des Röhreninhaltes nicht mehr.

Eine Probe des vom etwa noch vorhandenen Phosphor, sowie von der Jodwasserstoffsäure scharf getrennten, ganz schwach gelblich gefärbten Oeles schied sich nach dem Lösen in Natronlauge, was übrigens nur langsam vor sich ging, und nachherigem Ansäuern mit Essigsäure vollständig wieder ab, während in dem wässrigen Rückstand, worin sich etwa noch unveränderte Oxysäure hätte befinden können, letztere mit

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. 113, S. 217 (1860).

Kupferacetat nicht mehr nachzuweisen war. Es ging somit auf diese Weise die Reduktion vollständig glatt vor sich.

Das Oel selbst wurde, nachdem es mit etwas schwefliger Säure vollständig entfärbt, mit Wasser gut gewaschen und sodann mit Aether extrahiert worden war, nach dem Abdestillieren des Aethers mit grossem Ueberschuss von Kalkmilch lange Zeit in der Wärme digeriert, solange, bis es in Lösung gebracht werden konnte. Nachdem vom überschüssigen Kalk abgesaugt, das Filtrat mit Oxalsäure genau neutralisiert und der oxalsaure Kalk entfernt worden war, lieferte die Lösung beim Eindunsten im Vacuum unter Schwefelsäure weisse, schuppig-blättrige Massen mit einzelnen radialfasrigen Krystalldrusen. Auf dem Wasserbad eingedunstet zersetzt sich die Lösung, indem sie unter Verlust von Fettsäure bald alkalische Reaktion annimmt.

Die im Vacuum bis zu wenigen Cubiccentimetern eingeeengte Lösung wurde von dem ausgeschiedenen Kalksalze abgesaugt, und der Filtrerrückstand solange mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat sich frei von dem etwa noch in Spuren vorhandenen Jodcalcium erwies. In einem Falle, als sich das Kalksalz in Folge von Zersetzung des Jodcalciums etwas gelblich gefärbt hatte, konnte das Jod durch Schütteln der Lösung mit wenig fein vertheiltem Quecksilber entfernt werden. Es stellte das Kalksalz zwischen Fliesspapier getrocknet glänzend weisse, blättrige, weiche Krusten dar, die unter dem Mikroskop die oben genannte Struktur zeigten.

Zur Identifizierung der Fettsäure wurde das Kalksalz gewählt, weil dasselbe nach den Untersuchungen von Lieben und Rossi<sup>1)</sup> in seinem Krystallwassergehalt und in seiner Löslichkeit in Wasser charakteristische Merkmale aufweist.

Das Salz wurde zunächst zwischen Fliesspapier und sodann bei gewöhnlichem Luftdruck unter Schwefelsäure lufttrocken gemacht, wobei sein Gewicht konstant blieb. Im Vacuum schien es dagegen unter Schwefelsäure nach 36 Stunden einen Theil des Krystallwassers zu verlieren.

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. 165, S. 118.

### Analysen der Kalksalze der erhaltenen Fettsäuren.

#### a) aus Hf-Leucin.

1. 0,0699 gr. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 105° 0,0105 gr. Wasser = **15,02** %.

0,0594 gr. wasserfreies Salz gaben mit Schwefelsäure abgeraucht 0,0294 gr.  $\text{CaSO}_4$  = **14,54** % Ca, oder auf die Krystallwasser haltende Subst. berechnet = **12,36** % Ca.

2. 0,6368 gr. lufttrockenes Salz verloren bei 105° 0,0950 gr.  $\text{H}_2\text{O}$  = **14,91** %.

0,5418 gr. wasserfreies Salz gaben 0,2686 gr.  $\text{CaSO}_4$  = **14,57** % Ca, oder auf die Krystallwasser haltende Subst. berechnet = **12,40** % Ca.

#### b) aus C-Leucin.

0,2438 gr. lufttrockenes Salz verloren bei 105° 0,0380 gr.  $\text{H}_2\text{O}$  = **15,57** %.

0,2058 gr. wasserfreies Salz gaben 0,1034 gr.  $\text{CaSO}_4$  = **14,77** % Ca oder auf Krystallwasser haltende Subst. berechnet = **12,47** % Ca.

#### c) aus Hb-Leucin.

1. 0,1686 gr. lufttrockenes Salz verloren bei 105° 0,0270 gr.  $\text{H}_2\text{O}$  = **16,01** %.

0,1416 gr. wasserfreies Salz gaben 0,0704 gr.  $\text{CaSO}_4$  = **14,62** % Ca oder auf Krystallwasser haltende Subst. berechnet = **12,28** % Ca.

2. 0,2981 gr. lufttrockenes Salz verloren bei 105° 0,0527 gr.  $\text{H}_2\text{O}$  = **17,67** %.

0,2454 gr. wasserfreies Salz gaben 0,1232 gr.  $\text{CaSO}_4$  = **14,76** % Ca oder auf Krystallwasser haltende Subst. berechnet = **12,15** % Ca.

(Es mögen hier vielleicht beim Trocknen Spuren von Capronsäure entwichen sein).

### Löslichkeitsbestimmungen obiger Kalksalze.

Die Löslichkeit wurde wie früher bestimmt, und eine gesättigte Lösung durch Eindunsten unter Schwefelsäure, bis zur reichlichen Abscheidung des Salzes, dargestellt.

#### a) aus Hf-Leucin.

4,3825 gr. Lösung enthielten 0,5878 gr. bei 105° getrocknetes Salz bei 15°; 100 Thl. Lösung enthielten somit **13,4** Thl. wasserfreies Salz.

#### b) aus C-Leucin.

2,0830 gr. Lösung enthielten 0,2058 gr. bei 105° getrocknetes Salz bei 12°; 100 Thl. Lösung enthielten somit **9,88** Thl. wasserfreies Salz.

#### c) aus Hb-Leucin.

1. 1,4469 gr. Lösung enthielten 0,1416 gr. bei 105° getrocknetes Salz bei 18°; 100 Thl. Lösung enthielten somit **9,78** Thl. wasserfreies Salz.

2. 2,7950 gr. Lösung enthielten 0,3165 gr. bei 105° getrocknetes Salz; 100 Thl. Lösung enthielten somit **11,32** Thl. wasserfreies Salz.

Um den Vergleich zu erleichtern, folgt eine tabellarische Zusammenstellung meiner Resultate und der Werte, wie sie

für den Krystallwassergehalt und die Löslichkeit der Kalksalze sowohl von der Normalcapronsäure als der Isobutylelessigsäure von Lieben und Rossi festgestellt wurden.

Säure des Kalksalzes.	Krystall- wassergehalt in %	Ca %	100 Thl. Lösung enthalten.	Temperatur.
Normale Capronsäure: . . .	6,25	13,89	2,7	18°,5 C
Isobutylelessigsäure . . . .	16,67	12,34	11,3	19° C
Capronsäure aus Hf-Leucin	14,96	12,38	13,4	15° C
Capronsäure aus C-Leucin .	15,57	12,47	9,88	12° C
Capronsäure aus Hb-Leucin	16,84	12,21	11,32	18° C

Die Uebereinstimmung der Eigenschaften der Kalksalze von allen 3, aus Hefe, Casëin und Hämoglobineiweiss gewonnenen Fettsäuren mit denjenigen, die Lieben und Rossi für isobutylelessigsäuren Kalk gefunden haben, ist eine solche, dass an der Identität der 3 Fettsäuren mit der Isobutylelessigsäure nicht zu zweifeln ist. Wenn auch diese Uebereinstimmung keine absolut vollständige ist, so muss doch jedenfalls die normale Capronsäure für meine Leucine ganz ausser Frage kommen, da, wie man aus der Tabelle sieht, das Kalksalz dieser Fettsäure von den von mir untersuchten Kalksalzen in seinen Eigenschaften viel zu weit abweicht.

#### Folgerungen aus den vorstehend mitgetheilten Beobachtungen.

Vergleicht man die in den jeweiligen tabellarischen Uebersichten gegebenen Resultate bezüglich der Eigenschaften der 3 von mir untersuchten Leucine sowohl, als auch der entsprechenden Oxysäuren, bzw. ihrer Derivate, miteinander und mit den Angaben anderer Autoren, so ergeben sich nicht unerhebliche Differenzen.

Während die aus Hefe und Casëin gewonnenen Leucine, bzw. Oxysäuren, untereinander eine solche Uebereinstimmung zeigen, dass sie entschieden als identisch anzusehen sind, findet man bei dem aus dem Hämoglobineiweiss stammenden Leucin, ausgenommen die Löslichkeit seines oxycapronsäuren Zinks, durchgehends auffallende Abweichungen;

Abweichungen, die wohl am schärfsten bei der Löslichkeit des Leucins selbst, sowie bei dem specifischen Rotationsvermögen seiner Oxysäuren zu Tage treten.

Andererseits aber hat sich ergeben, dass das aus Casëin und Hefe stammende Leucin in Bezug auf seine Löslichkeit zwar mit dem von Zollikofer und Mulder aus Nackenband und Leim dargestellten Leucin übereinstimmt, nicht aber mit dem von Schulze aus Pflanzeneiweiss durch Salzsäurespaltung erhaltenen Präparat, das dafür das gleiche specifische Drehungsvermögen besitzt, wie das letztere; während umgekehrt das aus Hämoglobineiweiss dargestellte Leucin allerdings ein geringeres Rotationsvermögen<sup>1)</sup>, allein dafür genau die gleiche Löslichkeit zeigt, wie Schulze's Präparat.

Die Angaben von Waage und Thudichum ferner über die Eigenschaften der Leucinsäure stimmen, ausgenommen den niedrigeren Schmelzpunkt der aus Hämoglobineiweiss gewonnenen Oxysäure, mit den Beobachtungen, die ich an meinen eigenen, wie wir sahen, aktiven, 3 Oxysäuren gemacht habe, vollkommen überein; wobei allerdings hervorzuheben ist, dass Angaben über das specifische Drehungsvermögen der von den oben genannten Forschern untersuchten Leucinsäure nicht vorliegen. Hingegen zeigen einerseits die inaktive  $\alpha$ -Oxyisobutyllessigsäure, ebenso wie die mit ihr identische von Schulze aus inaktivem Leucin dargestellte Leucinsäure, andererseits die  $\alpha$ -Oxynormalcapronsäure in jeder Beziehung ein vollständig verschiedenes Verhalten.

Wir setzen voraus, dass die angegebenen Differenzen nicht etwa die Folge von hartnäckig anhaftenden Verunreinigungen der Substanz sind, eine Voraussetzung, zu der mir die sorgfältigste Reinigung des Materials, sowie besonders

<sup>1)</sup> Jedoch findet Schulze, B. B. XXIV, 669, für die II. Fraction des aus der inactiven  $\alpha$ -Amidoisobutyllessigsäure durch Pilzaussaat entgegengesetzt aktiv gemachten Leucins ein specif. Drehungsvermögen von  $-14^{\circ},4$ ; es war demnach das Linksdrehungsvermögen dieser Fraction, der offenbar noch einige Antheile der Rechtsmodification anhängen, ebensogross, wie das Rechtsdrehungsvermögen des von mir aus Hämoglobineiweiss gewonnenen Präparats.

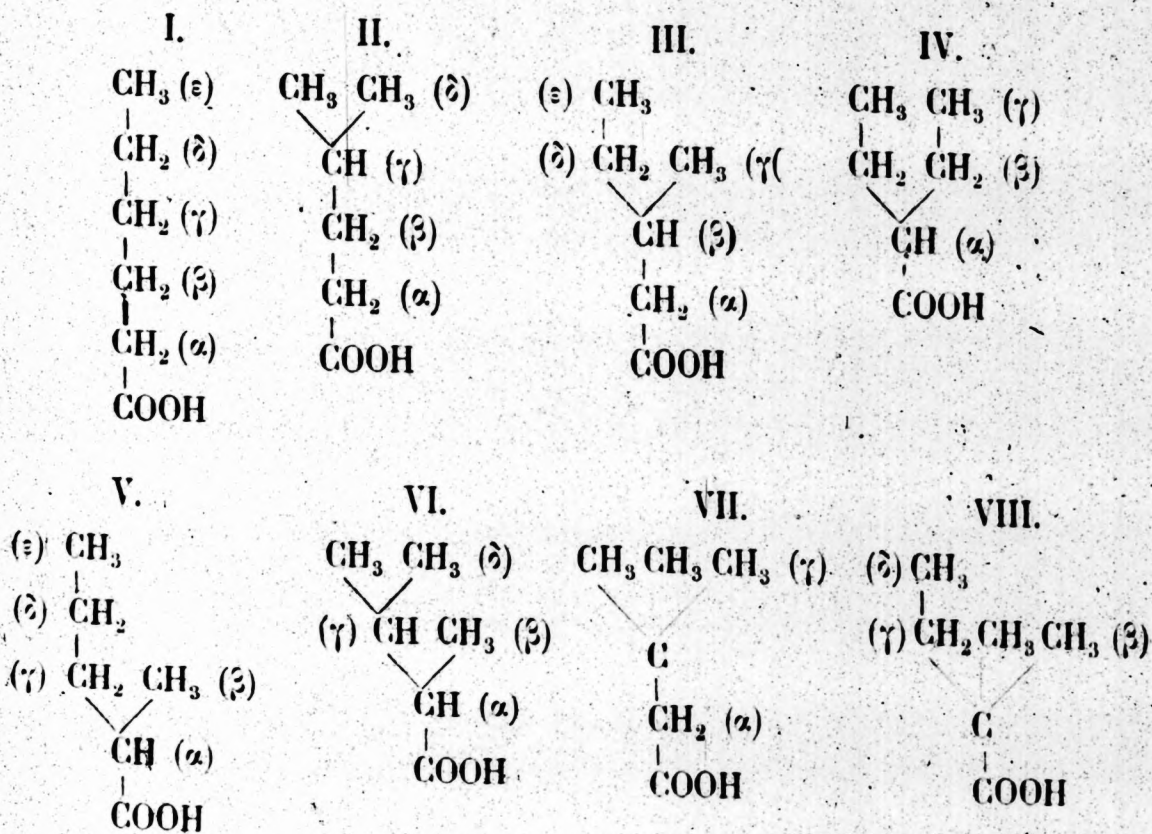


meine analytischen Resultate alle Berechtigung geben, und vergegenwärtigen uns die Zahl der Möglichkeiten, welche eine Isomerie der Amidocaprone Säuren und ein verschiedenes Verhalten der einzelnen Isomeren bedingen können.

Die Ursache der Verschiedenheiten kann liegen:

1. in der sogenannten Kettenisomerie, d. h. der verschiedenen Constitution der den Capronsäurederivaten zu Grunde liegenden Fettsäuren selbst;
2. in einer blossen Stellungsisomerie, insofern die Amidogruppe bei einer bestimmten Capronsäure selbst wieder an verschiedenen Kohlenstoffatomen sitzen kann;
3. in der sogenannten physikalischen Isomerie, worunter eine verschiedene räumliche Anordnung der Atome, bzw. Atomgruppen, um ein asymmetrisches Kohlenstoffatom zu verstehen ist.

Zur besseren Uebersicht der bezüglichen Isomerieverhältnisse stelle ich hier die bekannten Schemata der einzelnen Capronsäuren zusammen. Die theoretisch denkbaren 8 Capronsäuren, von denen allerdings nur 7 wirklich bekannt sind, sind folgende:



Man sieht, dass aus Säure

I. der Normalcapronsäure . . . . .	5,
II. der Isobutylelessigsäure . . . . .	4,
III. der Methyl-Aethyl-Propionsäure . . . . .	5,
IV. der Diäthyl-Essigsäure . . . . .	3,
V. der Methyl-Normal-Propyl-Essigsäure . . . . .	5,
VI. der Methyl-Iso-Propyl-Essigsäure . . . . .	4,
VII. der Trimethylpropionsäure . . . . .	2,
VIII. der Aethyl-Dimethyl-Essigsäure . . . . .	3,

im Ganzen somit 31 isomere Amidosäuren abgeleitet werden können.

Was nun die Kettenisomerie betrifft, so haben sowohl Schulze's, wie meine eigenen Untersuchungen zweifellos dargethan, dass die den betreffenden Leucinen zu Grunde liegende Fettsäure die Isobutylelessigsäure ist. Der fernere Gedanke an die Kettenisomerie ist demnach ausgeschlossen.

Mit Rücksicht auf die Stellungsisomerie können nun von der Isobutylelessigsäure noch 4 Amidosäuren abgeleitet werden. Allein von diesen müssen diejenigen unberücksichtigt bleiben, bei welchen sich die Amidogruppe in  $\gamma$ - oder  $\delta$ -Stellung befindet, da man in diesem Falle bei der Darstellung der Leucinsäure aus den natürlichen Leucinen Laktone erhalten müsste, ein Umstand, der bisher nicht beobachtet wurde. Ebenso erscheint die  $\beta$ -Stellung der Amidogruppe als unwahrscheinlich, da man bis jetzt noch nicht beobachtet hat, dass die aus einem Leucin gewonnene Oxysäure beim Erhitzen für sich oder mit Säuren in die ungesättigte Säure der Acrylsäurereihe übergeht, eine Reaction, die für die  $\beta$ -Oxysäuren charakteristisch ist. Die  $\epsilon$ -Stellung der Amido- bzw. Hydroxyl-Gruppe endlich ist, wie es scheint, überhaupt noch bei keiner Fettsäure beobachtet worden. Wir sind demnach zu der Annahme gezwungen, dass dem Leucin die Constitution der  $\alpha$ -Amidoisobutylelessigsäure zukommt. Es fällt also die Stellungsisomerie ebenfalls als Erklärungsgrund für die an Leucinen verschiedenen Ursprungs beob-

achteten Differenzen hinweg, und es bleibt somit als Ursache der letzteren nur noch die physikalische Isomerie übrig.

Es stellen in der That die 3 von mir untersuchten Leucine und wohl auch das von Schulze aus Pflanzeneiweiss mit Salzsäure gewonnene das complementäre Spiegelbild jener Linksmodification dar, welche Schulze durch Pilzaussaat aus der inactiven  $\alpha$ -Amidoisobutyllessigsäure erzeugt hat.

Die bei den Leucinen einer und derselben Darstellungsweise vorhandenen Differenzen werden dadurch erklärt werden müssen, dass man es jedenfalls durchaus nicht immer mit bloß einer Modification, sondern mit einem jeweils wechselnden Gemenge beider Modificationen zu thun hat.

Es liegt sehr nahe anzunehmen, dass wie das Drehungsvermögen, so auch die Löslichkeitsverhältnisse eines Präparats sich ändern werden, sobald dasselbe aus einem wechselnden Gemenge optisch activer Modificationen besteht.

Lässt sich nämlich nachweisen, dass das inactive Leucin, das ja ein Drehungsvermögen = 0, sowie die geringste Löslichkeit (1 : 106 Th. Wasser) besitzt, nicht eine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemenge gleicher Theile von beiden optisch activen Modificationen darstellt, so muss daraus geschlossen werden, dass in der That die beiden optischen Modificationen sich gegenseitig beeinflussen. Und zwar ist höchst wahrscheinlich die gegenseitige Beeinflussung eine derartige, dass je mehr die eine oder die andere Modification in einem Gemenge vorherrscht, um so mehr das Drehungsvermögen nach einer der beiden Seiten merklich werden und wachsen und auch die Löslichkeit zunehmen muss.

Ob nun in der That das inactive Leucin nur ein molekulares Gemenge — analog der Traubensäure in verdünnten Lösungen, nach den Bestimmungen von Raoult<sup>1)</sup> — der beiden activen Modificationen, oder ob es eine Verbindung der beiden entgegengesetzt drehenden Moleküle zu einem Ganzen darstellt, suchte ich durch Molekulargewichtsbestimmungen festzustellen.

<sup>1)</sup> Raoult, Z. f. physik. Chem. 1887, 1, 816.



Wenngleich hier zwischen dem wirklichen und dem gefundenen Molekulargewicht eine bedeutende Differenz vorliegt, so ergibt sich doch gerade aus der negativen Differenz um so mehr, dass diese Amidosäure in den Lösungen von den angegebenen Concentrationen als Einzelmolekül vorhanden ist, und somit auch die Amidoisobutyllessigsäure, da sie nur Lösungen von noch weit geringerer Concentration zu bilden im Stande ist, in denselben aus einem Gemenge der beiden Modificationen und nicht als Doppelmolekül bestehen muss.

Es wurde ferner bei dem vollständig analogen, optisch inactiven Alanin, das wegen seiner grossen Löslichkeit in Wasser ein geeigneteres Material bildet, die Molekulargrösse festgestellt und auch hier noch bei einer 4procentigen Lösung einfach gefunden.

1. Eine Lösung von 0,2840 gr. in 15 gr. Wasser gab als Gefrierpunktserniedrigung  $0^{\circ},44$ , woraus sich das Molekulargewicht zu 82 berechnet.
2. Eine Lösung von 0,4673 gr. in 15 gr. Wasser gab als Gefrierpunktserniedrigung  $0^{\circ},70$ , woraus sich das Molekulargewicht zu 84 berechnet.
3. Eine Lösung von 0,6603 gr. in 15 gr. Wasser gab als Gefrierpunktserniedrigung  $0^{\circ},98$ , woraus sich das Molekulargewicht zu 85 berechnet.

(Alanin =  $C_3H_7NO_2 = 89$ ).

Hieran schliesse ich noch die Bestimmung des Molekulargewichtes von Glycocoll<sup>1)</sup> =  $C_2H_5NO_2 = 77$ .

Als Lösungsmittel diene ebenfalls Wasser.

1. Eine Lösung von 0,1726 gr. in 14,7 gr. Wasser gab als Gefrierpunktserniedrigung  $0^{\circ},31$ , woraus sich das Molekulargewicht zu 71,5 berechnet.
2. Eine Lösung von 0,5151 gr. in 14,7 gr. Wasser gab als Gefrierpunktserniedrigung  $0^{\circ},76$ , woraus sich das Molekulargewicht zu 87 berechnet.

Aus diesen Resultaten geht hervor, dass auch das Glycocoll noch in  $3\frac{1}{2}$ procentigen Lösungen als Einzelmolekül vorhanden ist.

<sup>1)</sup> Vergl. Curtius und Schulz, B. B. XXIII, 3041.

Zur Uebersicht stelle ich in folgender Tabelle die gefundenen und berechneten Molekulargewichte der betreffenden Amidosäuren zusammen.

Amidosäure.	Molekulargewicht.		
	Gefunden:		Berechnet.
	Einzelwerth.	Mittelwerth.	
Glycocoll $C_2H_5NO_2$ . . . . .	a) 71,5 b) 87	79,2	77
Alanin $C_3H_7NO_2$ . . . . .	a) 82 b) 84 c) 85	83,66	89
Leucin $C_6H_{13}NO_2$ . . . . .	a) 125 b) 111	118	131

Allgemein darf nun wohl nach diesen Ergebnissen geschlossen werden, dass in den verdünnten Lösungen der Amidosäuren eine gegenseitige Bindung der Moleküle nicht stattfindet.