

Über eine neue Aminosäure von der Zusammensetzung $C_6H_{13}NO_2$, gewonnen bei der totalen Hydrolyse der Proteine aus Nervensubstanz.

Von

Emil Abderhalden und Arthur Weil.

(Aus dem physiologischen Institute der Universität Halle a. S.)

(Der Redaktion zugegangen am 6. Februar 1913.)

Wir hatten jüngst mitgeteilt,¹⁾ daß wir bei der Aufarbeitung der Leucinfractionen, die mit Hilfe der Estermethode aus dem bei der totalen Hydrolyse von Nervensubstanz entstehenden Aminosäuregemisch abgetrennt worden waren, auf eine Verbindung gestoßen sind, die die empirische Zusammensetzung des Leucins besitzt, jedoch in ihren Eigenschaften wesentlich von denen des Leucins und auch des Isoleucins abweicht. Einmal besitzt der Ester einen anderen Siedepunkt. Die Aminosäure selbst hat ganz andere Lösungsverhältnisse als die bis jetzt bekannten beiden Aminosäuren der Zusammensetzung $C_6H_{13}NO_2$. Auch das Drehungsvermögen weist ein ganz abweichendes Verhalten auf. Schließlich ist auch das Kupfersalz untersucht worden. Auch dieses zeigt keine Übereinstimmung in den Eigenschaften mit dem entsprechenden Salze des Leucins und Isoleucins. Wir haben aus unseren Beobachtungen den Schluß gezogen, daß eine neue, dem Leucin und Isoleucin isomere Verbindung verliege. Wir dachten zunächst an eine α -Aminocaprinsäure. Wir kamen zu dieser Vermutung, weil die synthetisch dargestellte α -Aminocaprinsäure manche Ähnlichkeiten mit unserer Aminosäure aufwies. Dagegen sprach

¹⁾ Emil Abderhalden und Arthur Weil, Vergleichende Untersuchungen über den Gehalt der verschiedenen Bestandteile des Nervensystems an Aminosäuren. I. Mitteilung. Diese Zeitschr., Bd. 81, S. 207 (1912).

der Umstand, daß die synthetisch gewonnene optisch-aktive α -Aminocaprinsäure in Wasser und Salzsäure entgegengesetzt dreht, gegen die Möglichkeit einer Identität der isolierten Aminosäure mit der erwähnten Verbindung. Die Nachprüfung der Eigenschaften der optisch-aktiven α -Aminocaprinsäuren (d- und l-Form) hat jedoch ergeben, daß bei der Bestimmung des Drehungsvermögens der synthetisch gewonnenen d- und l- α -Aminocaprinsäure in Wasser und Salzsäure eine Verwechslung der beiden Komponenten eingetreten war. Die d- α -Aminocaprinsäure dreht in Wasser und Salzsäure nach rechts und die l-Form in beiden Lösungsmitteln entsprechend nach links.

Auch die übrigen Eigenschaften der isolierten Verbindung zeigen große Ähnlichkeit mit der d- α -Aminocaprinsäure. Wir haben, um festzustellen, ob die neue Aminosäure mit dieser Verbindung identifiziert werden darf, nach bekannten Methoden die entsprechenden Oxysäuren dargestellt und dann deren Eigenschaften unter einander verglichen. Auch die Kupfersalze dieser Verbindungen wurden dargestellt. Ferner haben wir aus dem gewöhnlichen Leucin, der α -Aminoisobutylessigsäure, auch die zugehörige Oxysäure gewonnen. Zunächst benutzten wir zur Darstellung der Oxysäure die inaktive Aminocaprinsäure und verglichen die erhaltene Verbindung mit der aus der aktiven neuen Aminosäure erhaltenen. Das Kupfersalz dieser beiden Verbindungen hatte ein ganz verschiedenes Aussehen. Erst als wir von der d- α -Aminocaprinsäure ausgingen, erhielten wir eine Oxysäure, die mit der aus der analytisch gewonnenen Aminosäure dargestellten in allen wichtigen Eigenschaften fast vollständig übereinstimmte. Die Differenz, die sich im Drehungsvermögen findet, ist wohl darauf zurückzuführen, daß das Ausgangsmaterial optisch nicht ganz rein war. Auch könnte bei der Gewinnung der Oxysäure eine Racemisierung eingetreten sein.

Wir glauben nach allen Beobachtungen die gefundene Aminosäure von der Zusammensetzung $C_6H_{13}NO_2$ als eine d- α -Aminocaprinsäure ansprechen zu dürfen. Wir werden den Konstitutionsbeweis noch dahin

ergänzen, daß wir den entsprechenden Alkohol aus ihr gewinnen. Die Untersuchung der neuen Aminosäure machte deshalb so viel Schwierigkeiten, weil sie nur in geringen Ausbeuten rein zu erhalten ist. Ferner spricht manche Beobachtung dafür, daß noch ein isomeres Leucin anwesend ist, das die Reinigung außerordentlich erschwert.

Es taucht nun natürlich die Frage auf, ob nicht auch andere Proteine die α -Aminocaprinsäure zu ihren Bausteinen zählen. Ferner wird die Frage zu entscheiden sein, welchem Protein der Nervensubstanz diese Aminosäure zukommt. Manche Beobachtungen sprechen dafür, daß die erwähnte Leucinart auch in anderen Proteinen vorkommt. Es seien unten aus der Literatur Fälle angeführt, die man im Sinne des Vorkommens einer solchen Verbindung deuten könnte. Wir selbst haben schon seit Jahren den Eindruck gewonnen, als ob es noch mehr Leucinisomere außer dem Leucin und Isoleucin gebe. Einmal sprach für eine solche Vermutung die systematische Untersuchung des Drehungsvermögens der einzelnen Fraktionen des Leucins. Da schließlich immer wieder Valin sich abscheiden ließ, glaubte der eine von uns (A.) diese Aminosäure als Ursache der oft auffallenden Werte der optischen Bestimmung betrachten zu müssen. Der Verdacht, daß doch noch eine weitere Aminosäure in der Leucinfraction stecken könnte, wurde ferner dadurch geweckt, daß wir beim Versuche, Leucin und Valin nach dem Vorschlage von Levene und van Slyke¹⁾ zu trennen, Mißerfolge hatten, trotzdem wir uns genau an die Vorschrift hielten. Wir kommen später noch auf dieses Trennungsverfahren zurück, wenn uns noch mehr Erfahrung zur Verfügung steht.

Interessant ist, daß Thudichum²⁾ erkannt hat, daß im Nervengewebe eine Leucinisomere vorhanden ist. Dieser gewiß oft unrichtig beurteilte Forscher muß ganz scharf beobachtet haben, sonst wäre er bei den ihm zur Ver-

¹⁾ P. A. Levene and Donald D. van Slyke, The leucin fraction of proteins. The Journal of Biological Chemistry, Vol. 6, p. 391, 1909.

²⁾ J. Ludwig W. Thudichum, Die chemische Konstitution des Gehirns des Menschen und der Tiere. Tübingen. Franz Pietzcker. 1901.

fügung stehenden primitiven Methoden nicht auf eine dem Leucin ähnliche, mit diesem aber nicht identische Aminosäure aufmerksam geworden. Er beobachtete vor allem die verschiedene Löslichkeit der Kupfersalze des gewöhnlichen Leucins und der neuen Verbindung, die er Glykoleucin nennt. Thudichum hat auch aus käuflicher Capronsäure die Verbindung $C_6H_{13}NO_2$ dargestellt. Erschreibt: «Die damals verwandte käufliche Gärungs-capronsäure war nicht näher charakterisiert worden, so daß aus dem Material ein Schluß auf die Konstitution des Produktes nicht zu ziehen ist.»¹⁾ Thudichum war somit nicht in der Lage, einen Konstitutionsbeweis zu erbringen. Die von ihm gegebene Beschreibung des Leucinisomeren ist nicht eingehend genug, um zu entscheiden, ob wirklich eine reine Verbindung vorlag. Dies dürfte der Grund gewesen sein, weshalb seine Mitteilung von der Auffindung eines «Glykoleucins» keine Beachtung fand. Nach unseren Beobachtungen über das Verhalten des Kupfersalzes der neuen Verbindung ist es sehr wahrscheinlich, daß Thudichums Glykoleucin stark verunreinigt war. Den Namen Glykoleucin wollen wir nicht übernehmen, weil dieser leicht Irrtümer hervorrufen könnte und vor allem als Komponente bei der Bezeichnung von Polypeptiden Schwierigkeiten macht. Wir schlagen vorläufig den Namen Caprin vor. Er ist ähnlich gebildet, wie Valin an Stelle von α -Aminoisovaleriansäure.

In der Literatur stößt man wiederholt auf Angaben, die das Vorkommen von Aminocapronsäure als möglich erscheinen lassen. Man muß allerdings in der Beurteilung dieser Befunde sehr vorsichtig sein, denn sie stammen aus einer Zeit, in der Emil Fischers Estermethode zur Trennung der Monoamino-säuren noch nicht bekannt war. Vor allem war das Valin noch wenig oder überhaupt nicht berücksichtigt worden. Es sei auch daran erinnert, daß wiederholt eine Aminobuttersäure als Spaltprodukt von Proteinen angenommen worden ist. Wir haben schon erwähnt, daß Thudichum ein Leucinisomeres annahm. Hüfner²⁾ hat ferner Leucin, das er aus den Spalt-

¹⁾ l. c., S. 301.

²⁾ Hüfner, Zeitschrift für Chemie II, Folge 1868, S. 391.

produkten von Eiweiß gewonnen hatte, mit racemischer n-Aminocaprinsäure verglichen und zwischen beiden große Übereinstimmung festgestellt. Erst die Arbeit von E. Schulze und Likiernik¹⁾ brachte den Beweis, daß das gewöhnliche Leucin die Konstitution einer Aminoisobutyllessigsäure hat. Man glaubte nun zunächst, daß nur ein Leucin existiere, und hielt die Angaben von Hüfner für irrtümlich. Ehrlich²⁾ hat dann gezeigt, daß neben dem eigentlichen Leucin noch eine andere wohl charakterisierte Verbindung der Formel $C_6H_{13}NO_2$ unter den Spaltprodukten vieler Proteine vorkommt. Ehrlich hat diese Verbindung rein dargestellt und ihre Konstitution aufgeklärt. Es handelte sich um eine β -Methyl- β -äthyl- α -aminopropionsäure. Ehrlich nannte die Verbindung Isoleucin. Mit der Feststellung dieser Isomeren des Leucins schien die Leucinfraction vollständig aufgeklärt zu sein.

Studiert man die erwähnte Arbeit von Schulze und Likiernik genau, dann bekommt man den Eindruck, als hätten diese Forscher bei ihren Untersuchungen kein einheitliches Leucin in Händen gehabt. Vergleicht man nämlich die Schmelzpunkte der verschiedenen von ihnen dargestellten Oxy-säuren, so ergibt sich, daß die aus aktivem l-Leucin dargestellte Oxy-säure bei 73° schmolz, ebenso wie das von Waage³⁾ dargestellte Präparat. Die aus mit Baryt racemisiertem Leucin gewonnene Oxy-säure schmolz bei 50° . Besser gereinigte Fraktionen besaßen einen Schmelzpunkt von $54,5^\circ$. Als Schmelzpunkt für die synthetisch dargestellte Oxyisobutyllessigsäure geben Schulze und Likiernik 50° an und zitieren Erlenmeyer und Sigel⁴⁾, Ley (nach einem Referat Wagners)⁵⁾

¹⁾ E. Schulze und A. Likiernik, Über die Konstitution des Leucins. Diese Zeitschrift, Bd. 17, S. 513 (1893).

²⁾ F. Ehrlich, Über das natürliche Isomere des Leucins. Ber. d. deutschen chem. Gesellsch., Bd. 37, S. 1809 (1904).

³⁾ P. Waage, Über Leucinsäure und einige Salze derselben. Annal. d. Chem., Bd. 118, S. 300 (1861).

⁴⁾ E. Erlenmeyer und O. Sigel, Über ein wahres Leucinsäurenitril und die daraus entstehende Leucinsäure. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch., Jahrg. 7, S. 1109 (1874). Keine Angaben über F.

⁵⁾ G. Wagner, Sitzungsbericht der russischen chemischen Gesellschaft. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch., Jahrg. 10, S. 231 (1877).

und Guthzeit¹⁾ als Beleg. Letzterer gibt 56° als Schmelzpunkt an; doch differieren seine Analysenzahlen für Kohlenstoff um 0,68% mit dem berechneten Werte. Im Gegensatz hierzu fand Röhmann²⁾ für dl-Oxyisobutyllessigsäure, die aus racemisiertem Leucin dargestellt war, den Schmelzpunkt bei 74° und für die aktive Form bei 65 und 78° .

Wir selbst fanden für die aus dl-Leucin, das aus Isovaleraldehyd mittels der Cyanhydrinsynthese dargestellt war, gewonnene Oxysäure $F. = 70^{\circ}$ (unkorr.) und für die aus synthetischem l-Leucin (Brucinspaltung der Formylverbindung) bereitete aktive Oxysäure $F. = 71^{\circ}$ (unkorr.).

Es ist, wie schon betont, sehr schwer, aus den älteren Literaturangaben zu beurteilen, ob einheitliche Leucinpräparate vorgelegen haben, da Angaben über die spezifische Drehung in Wasser überhaupt fehlen und auch Polarisationsbestimmungen in Säuren und Alkalien erst in neuerer Zeit angegeben werden. Wie sehr aber diese für die Beurteilung der Konfiguration ausschlaggebenden Werte bei Präparaten mit gut übereinstimmenden Analysenzahlen aus demselben Ausgangsmaterial schwanken können, zeigt die folgende Übersicht (S. 8).

Wir finden da Werte verzeichnet, die für die Lösung in Wasser sehr gut mit dem spezifischen Drehungsvermögen für Aminoisobutyllessigsäure übereinstimmen. Die Bestimmung des Drehungsvermögens in 20%iger Salzsäure ergab jedoch Werte, die zeigten, daß sicher kein reines Leucin oder überhaupt eine andere Verbindung vorlag. Die Beobachtung, daß eine Verbindung in einem bestimmten Lösungsmittel kein Drehungsvermögen zeigt, ein solches jedoch bei Anwendung einer anderen Flüssigkeit erkennen läßt, zeigt, wie vorsichtig man mit der Angabe von racemischen Verbindungen sein muß. Die exakte Bestimmung des Drehungsvermögens der bei der Spaltung von Proteinen und Eiweißabkömmlingen überhaupt erhaltenen Amino-

¹⁾ M. Guthzeit, Über Äthyl- und Isobutyrylchloralonsäureester und Äthyl- und Isobutyryloxyessigsäure. *Annal. d. Chem.*, Bd. 209, S. 240 (1881).

²⁾ F. Röhmann, Zur Kenntnis der bei der Trypsinverdauung aus dem Casein entstehenden Produkte. *Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch.*, Jahrg. 30, S. 1981 (1897).

säuren ist am ehesten geeignet, uns über die Reinheit eines Präparates aufzuklären. Es muß aber, um zu sicheren Befunden zu gelangen, die optische Bestimmung in verschiedenen Lösungsmitteln ausgeführt werden. Es können sonst, wie die folgende Übersicht deutlich zeigt, zu leicht grobe Fehler unterlaufen.

Es seien aus der Tabelle die folgenden Beobachtungen noch besonders hervorgehoben: Nr. 18 und 20 zeigen z. B. für Wasser das spezifische Drehungsvermögen für l-Leucin. In 20%iger Salzsäure ist der Wert für die genannte Aminosäure zu niedrig. Nur 1, 5, 12 und 24 zeigen zu hohe Werte für die salzsaure Lösung, zu niedrige für die wässrige Lösung der isolierten Verbindung — immer verglichen mit der spezifischen Drehung von l-Leucin. Endlich liegen Beobachtungen von annähernd gleichem Drehungsvermögen in Wasser und Salzsäure vor (Nr. 10, 19, 22, 30). Schließlich ist auch in Wasser und Salzsäure Rechtsdrehung beobachtet worden.

Weiter zeigt die Tabelle, wie sehr die Zusammensetzung der einzelnen Leucinfractionen mit der Art der Destillation der Ester schwankt. Versuche, einheitliche Esterfraktionen zu gewinnen, schlugen stets fehl. Zwar zeigt das Innenthermometer oft längere Zeit konstante Temperaturen an — so wurde oft eine Esterfraktion beobachtet, die bei 0,1 mm Druck und 120° des Ölbadess bei $105\text{--}107^\circ$ übergang und nach der Verseifung Verbindungen ergab, die die Zusammensetzung $C_6H_{13}NO_2$ hatten, die Untersuchung des optischen Verhaltens deutete aber stets auf Gemische hin.

Diese Beobachtungen finden leicht ihre Erklärung in der Annahme eines Gemisches von isomeren Estern, die sich gegenseitig in ihren Siedepunkten, die nahe bei einander liegen, beeinflussen. Außerdem bedingen ja auch die übrigen Aminosäureester bei fortschreitender Destillation eine Änderung der Siedepunktkonstanten.

Die Werte für den Zersetzungspunkt beziehen sich auf die erste im Kapillarrohr beobachtete Veränderung — meistens Sintern. Bei höherer Temperatur zeigten alle Präparate teilweise Sublimation. Die spezifischen Drehungen für die Salzsäurelösung sind auf die gewogene Substanz berechnet.

Nr.	Destillation der Ester		Stickstoffgehalt in %	Zer- setzungs- punkt bei °	$[\alpha]_D^{20}$		Gewonnen aus
	Außen- bad in °	Innen- thermometer			in Wasser	in 20%iger Salzsäure	
1	70	bis 60° (12 mm)	10,79	290	- 3,72	+ 18,21	Weißer Substanz (Gehirn)
2	70	desgl.	10,59	285	-	+ 14,08	
3	100	40—84° (12 mm)	10,78	288	- 9,15	+ 15,2	
4	100	desgl.	10,65	290	- 6,55	+ 13,53	
5	100		10,80	290	- 5,72	+ 15,2	Grauer Subst. (Gehirn)
6	100	,	10,66	295	-	+ 4,6	
7	100	,	10,68	293	-	+ 12,8	,
8	100	,	10,77	295	-	+ 19,6	Nerven
9	100	,	10,85	294	-	+ 13,9	,
10	100	65° (0,1 mm)	10,74	290	- 6,84	+ 6,57	Grauer Subst. (Gehirn)
11	100	67—81° (0,1 mm)	10,52	290	- 8,5	+ 10,1	
12	100	desgl.	10,55	260	- 5,5	+ 22,75	Weißer Substanz (Gehirn)
13	100	bis 90° (0,1 mm)	10,60	295	-	+ 1,28	
14	100	desgl.	10,67	294	-	+ 18,0	Rückenmark
15	100	,	10,49	-	-	+ 11,5	Nerven
16	100	,	10,63	290	-	+ 18,7	,
17	100	81—84° (0,3 mm)	10,65	291	- 8,29	-	Rückenmark
18	120	97° (0,1 mm)	10,55	290	- 10,85	+ 12,42	Weißer Substanz (Gehirn)
19	120	desgl.	10,45	285	- 5,14	+ 6,52	
20	120	,	10,50	268	- 10,2	+ 13,75	
21	120	,	10,78	287	- 9,27	+ 0,00	
22	120	80—97° (0,1 mm)	10,61	287	- 3,49	+ 4,75	Grauer Substanz (Gehirn)
23	120	desgl.	10,57	290	- 6,29	+ 9,5	
24	120	,	10,66	290	- 6,26	+ 17,5	
25	120	,	10,68	286	- 5,69	+ 14,7	
26	120	103—105° (0,1 mm)	10,73	282	- 4,55	+ 12,3	Rückenmark
27	120	desgl.	-	282	- 3,29	+ 12,1	,
28	120	,	10,65	282	- 5,89	-	,
29	120	,	10,62	285	- 6,73	+ 14,26	,
30	120	104—106° (0,1 mm)	10,60	282	- 4,00	+ 5,06	Grauer Substanz (Gehirn)
31	120	desgl.	10,70	285	- 6,79	+ 8,75	
32	120	,	10,63	290	- 6,83	+ 11,78	
33	150	bis 135° (0,1 mm)	10,62	276	+ 8,32	+ 12,5	Rückenmark
34	150	desgl.	10,65	283	+ 6,53	+ 14,1	,
35	150	,	10,67	281	+ 3,85	+ 4,29 ¹⁾	,
36	150	,	10,74	282	+ 0,00	+ 0,00 ¹⁾	,

¹⁾ Bei Nr. 35 und 36 wurden die Ester mit Ammoniak in Freiheit gesetzt.

Die Werte 33–36 beziehen sich auf die von uns kürzlich¹⁾ beschriebene neue Leucinisomere.

Die folgende Übersicht gibt die in obiger Tabelle erwähnten Werte für l-Leucin, d-Isoleucin und d- α -Aminocaprinsäure wieder. Ferner ist zum Vergleich auch d-Valin angeführt.

	Ester destilliert bei 12 mm Druck	Stick- stoff- gehalt in %	Zer- setzungs- punkt (unkorr.)	[α] _D ²⁰	
				in Wasser	in 20%iger Salzsäure
l-Leucin	83,5°	10,69	291°	– 10,34°	+ 15,9°
d-Isoleucin	—	10,69	280°	+ 9,74°	+ 36,80°
d- α -Aminocaprinsäure	91°	10,69	282°	+ 3,70°	+ 20,76°
d-Valin	63,5° [8 mm]	11,96	306°	+ 6,42°	+ 28,7°

Da wir, wie schon erwähnt, vermuteten, daß die neue Leucinisomere α -Aminocaprinsäure sein könnte, so hat der eine von uns nochmals gemeinsam mit Herrn Fuchs¹⁾ die Spaltung der racemischen Aminocaprinsäure ausgeführt. Als Ausgangsmaterial diente Kahlbaumsche n-Caprinsäure, die durch fraktionierte Destillation gereinigt wurde. Sie wurde zunächst in der üblichen Weise in den Bromkörper verwandelt und diese durch Stehenlassen mit wässrigem, 25%igem Ammoniak bei 37° in die dl-Aminocaprinsäure übergeführt. Die Spaltung in die optischen Komponenten erfolgte über die Brucinsalze der Formylverbindungen.

Die Darstellung der optisch-aktiven α -Aminocaprinsäure wurde zweimal ausgeführt. Bei der ersten Spaltung wurden keine gut drehenden Antipoden erhalten. Auffallend war, daß trotz des niedrigen Drehungsvermögens in Salzsäure die spezifische Drehung in Wasser höher war, als bei den in der zweiten Darstellung erhaltenen Präparaten.

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die von Emil Fischer und die im hiesigen Institute beobachteten Werte für das Drehungsvermögen der beiden optisch-aktiven α -Aminocaprinsäuren.

¹⁾ Über das Ergebnis dieser Untersuchung wird demnächst berichtet.
E. Abderhalden.

d- α -Aminocaprinsäure gelöst in			l- α -Aminocaprinsäure gelöst in		
Wasser	Salzsäure, ber. auf das Chlorhydrat	Salzsäure, ber. auf die Substanz	Wasser	Salzsäure, ber. auf das Chlorhydrat	Salzsäure, ber. auf die Substanz
—	—	+ 21,3 ⁰¹)	—	—	— 22,4 ⁰¹)
+ 3,70°	+ 16,24°	+ 20,86°	— 3,23°	— 16,67°	— 21,3°
+ 6,26°	+ 15,6°	+ 18,56°	— 4,14°	— 17,0°	— 21,17°
+ 5,16°	+ 16,02°	+ 20,44°	— 4,49°	— 16,07°	— 20,82°

Ferner geben Schulze und Likiernik²⁾ für l- α -Aminocaprinsäure $[\alpha]_{20}^D = - 26,5^\circ$ in Salzsäure an.

Analytische Belege für die Drehungsbestimmungen:

3. d-Aminocaprinsäure: 0,0842 g Substanz in 11,1026 g Wasser. α im 2 dm-Rohr + 0,095° (+ 0,005°). — 0,0720 g in 10,1426 g Salzsäure, $d = 1,11$. α im 2 dm-Rohr: + 0,28° (+ 0,01°).

l-Aminocaprinsäure. 0,1079 g Substanz in 17,8865 g Wasser. α im 2 dm-Rohr: — 0,05° (+ 0,01°). — 0,1080 g in 10,0693 g Salzsäure, $d = 1,11$. α im 2 dm-Rohr — 0,52° (+ 0,02°).

2. d-Aminocaprinsäure. 0,1268 g Substanz in 13,7940 g Wasser. α im 2 dm-Rohr + 0,095°. — 0,1120 g Substanz in 11,3896 g Salzsäure, $d = 1,11$. α im 2 dm-Rohr: + 0,45° (+ 0,01°).

l-Aminocaprinsäure. 0,1597 g in 16,4970 g Wasser. α im 2 dm-Rohr — 0,087°. — 0,1360 g in 11,7498 g Salzsäure, $d = 1,11$. α im 2 dm-Rohr: — 0,54°.

1. d-Aminocaprinsäure. 0,1330 g in 13,4402 g wässriger Lösung. α im 2 dm-Rohr + 0,075°. 0,1238 g in 10,8980 g 20%iger salzsaurer Lösung; $d = 1,11$. α im 2 dm-Rohr + 0,52°.

l-Aminocaprinsäure. 0,1374 g in 14,7922 g Lösung. α im 2 dm-Rohr — 0,06°. — 0,1316 g in 11,0372 g Lösung. α im 2 dm-Rohr — 0,56°. $d = 1,11$.

¹⁾ Emil Fischer, Untersuchungen über Aminosäuren. Polypeptide und Proteine, S. 144. J. Springer, Berlin 1906.

²⁾ Schulze und Likiernik l. c.

**Bestimmung des Drehungsvermögens der neuen Verbindung $C_6H_{13}NO_2$,
(s. unten):**

a) Fraktion mit $[\alpha]_D^{20}$ für H_2O : $+ 8,32^\circ$; HCl : $+ 12,5^\circ$.
 H_2O : 0,1974 g in 9,1222 g wässriger Lösung. α im 1 dm-Rohr $+ 0,18^\circ$. HCl : 0,2144 g in 9,9072 g salzsaurer Lösung:
 $d = 1,107$. α im 1 dm-Rohr $+ 0,30^\circ$.

b) Fraktion mit $[\alpha]_D^{20}$ für H_2O : $+ 6,53^\circ$; HCl : $+ 14,1^\circ$.
 H_2O : 0,1248 g in 10,1868 g wässriger Lösung. α im 1 dm-Rohr $+ 0,08^\circ$. HCl : 0,2308 g in 10,2282 g salzsaurer Lösung,
 $d = 1,11$. α im 1 dm-Rohr $+ 0,35^\circ$.

c) Fraktion mit $[\alpha]_D^{20}$ für H_2O : $+ 3,85^\circ$; HCl $+ 4,29^\circ$.
 H_2O : 0,2186 g in 10,5564 g wässriger Lösung. α im 1 dm-Rohr $+ 0,08^\circ$. HCl : 0,1746 g in 11,6762 g salzsaurer Lösung:
 $d = 1,11$. α im 1 dm-Rohr $+ 0,07^\circ$.

Darstellung der neuen Isomeren von der Zusammensetzung $C_6H_{13}NO_2$.

Um das neue Isomere des Leucins in größerer Menge zu erhalten, verfahren wir folgendermaßen: 5 kg frisches Rückenmark von Rindern wurden mit etwa 15 l konzentrierter Salzsäure angerührt und nach 2—3 Tagen 8 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Einengen im Vakuum und dreimaliger Veresterung mit je ca. 3 l absolutem Alkohol wurden die Aminosäureester ein erstes Mal mit Ammoniak, später aber mit Natronlauge und Kaliumcarbonat in Freiheit gesetzt. Die Ammoniakmethode verließen wir, weil die schließlich resultierenden Aminosäuren fast völlig racemisiert waren.

Auch der Ester der Aminocaprinsäure wird bei diesem Verfahren racemisiert, wie der folgende Versuch ergab. l-Aminocaprinsäure, deren spezifische Drehung in Wasser $- 4,54^\circ$, in 20%iger Salzsäure $- 21,38^\circ$ betrug, wurde in der üblichen Weise mit Alkohol und trockenem Salzsäuregas verestert. Nun setzten wir einen Teil der Ester mit Natronlauge und Kaliumcarbonat, einen anderen mit Ammoniak in Freiheit. Die Destillation erfolgte bei 12 mm Druck bei 91° . Nach der Verseifung mit Wasser war die Drehung der ersten Portion unverändert geblieben, während die l-Aminocaprinsäure, die dem mit Ammoniak in Freiheit gesetzten Ester entsprach, stark racemisiert war: $[\alpha]_D^{20}$ in 20%iger Salzsäure $- 7,62^\circ$.

Die Destillation der Monoaminosäureester erfolgte, wie üblich, in 3 Fraktionen, von denen wir nur die dritte weiter

verarbeiteten. Sie ging bei 100° — 150° des Ölbadens und 0,1 mm Druck über und wurde mit der zehnfachen Menge Wasser 8 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nun wurde mit Tierkohle entfärbt. Nach vielfacher fraktionierter Krystallisation gewannen wir 2 g von der neuen Verbindung. Ihre Menge ist ohne Zweifel beträchtlich größer, doch war vorläufig ihre Abtrennung von anderen Aminosäuren nur mit großen Verlusten möglich. Gewiß ist die Ausbeute auch deshalb so schlecht, weil die Verseifung der dritten Esterfraktion mit Wasser unvollständig war.

Die spezifische Drehung der isolierten Verbindung war bei den einzelnen Präparaten verschieden. Außer dem zuerst mitgeteilten Wert von $+8,32^{\circ}$ in Wasser und $+12,5^{\circ}$ in 20%iger Salzsäure erhielten wir einmal ähnliche Werte, nämlich: $+6,53^{\circ}$ und $+14,1^{\circ}$; dann aber auch solche von $+3,85^{\circ}$ in Wasser und $+4,29^{\circ}$ in 20%iger Salzsäure. Alle Krystallfraktionen gaben aber Stickstoffwerte, die bei der Analyse nach Kjeldahl zwischen 10,60% und 10,74% schwankten. Alle besaßen einen süßen Geschmack und erweichten nach dem Umkrystallisieren im Kapillarrohr bei 280 — 282° (unkor.). Auch die d- α -Aminocaprinsäure schmeckt süß und erweicht beim Erhitzen im Kapillarrohr bei 282° (unkor.).

Darstellung der Oxysäure aus der neuen Aminosäure.

Zu ihrer Gewinnung verwandten wir die am höchsten drehenden Fraktionen. Die Darstellung erfolgte in der gleichen Weise, wie es unten bei den Oxycaprinsäuren angegeben ist. Das nach dem Abdampfen des Äthers verbleibende Rohprodukt erstarrte in strahligen Krystalldrüsen, die beim Lösen in Wasser eine geringe Menge eines fettigen, gelblichen, nach Naphtalin riechenden Rückstandes hinterließen. Bei unvorsichtigem Einengen der wässerigen Lösung auf dem Wasserbade wurde diese opaleszierend, beim Eindunsten im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure dagegen blieb sie klar. Aus Äther umkrystallisiert, schieden sich im Eisschrank große, längliche, viereckige Tafeln ab, die nach dem Abpressen auf Tonplatten und nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd

gegen 51° erweichten und bei 57° (unkorr.) schmolzen. Sie lösten sich leicht in Äther, Alkohol und Wasser und hinterließen beim Schmecken ein brennendes Gefühl.

Analysen: 0,1617 g gaben 0,3257 g CO_2 und 0,1297 g H_2O .

Gefunden: Berechnet für $C_6H_{13}O_3[132,1]$.
 C: 54,92%. H: 8,98%. C: 54,50%. H: 9,16%.

0,1722 g Substanz in 7,5274 g absolut alkoholischer Lösung, $d = 0,7935$, drehten im 2 dm-Rohr — $0,17^\circ$.

$$[\alpha]_D^{20} = -4,68^\circ.$$

Kupfersalz der Oxysäure. Farbe blaßblaugrünlich. Aus kochendem Wasser, in dem es sich etwa 1 : 500 löst, krystallisiert es in glänzenden Blättchen. Nach dem Trocknen bei 100° im Vakuumexsikkator tritt im Kapillarrohr gegen 255° allmähliche Schwarzfärbung auf, gegen 270° (unkorr.) Aufschäumen unter Zersetzung.

Darstellung der α -n-Oxycapronsäure.

Zur Darstellung der Oxycapronsäure gingen wir zunächst von der dl- α -Aminocapronsäure aus. Sie wurde in einem etwa 10%igen Überschuß der berechneten Menge $n/1$ -Schwefelsäure gelöst und die hierzu äquivalente Menge Natriumnitrit in etwa 5%iger Lösung unter guter Eiskühlung tropfenweise hinzugefügt. Nach dem Aufhören der Stickstoffentwicklung wurde im Vakuum bei 40° des Wasserbades bis auf etwa 3 ccm eingengt und mit je ca. 500 ccm absoluten Äther dreimal ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers auf einem ca. 40° heißen Wasserbade hinterblieb ein schnell erstarrender Rückstand, der aus wenig warmem Äther umkrystallisiert wurde.

Zur weiteren Reinigung der Oxysäure wurde zunächst das Kupfersalz dargestellt. Zu diesem Zwecke wurde die Oxysäure in 150 ccm Wasser gelöst und die auf ca. 80% des Ausgangsmaterials berechnete Menge Kupferacetat, in konzentrierter Lösung unter gutem Umschütteln hinzugefügt. Nach wenigen Minuten schon schied sich das schwer lösliche Kupfersalz der Oxysäure ab. Die Ausbeute betrug ca. 50% der Theorie. Zur Gewinnung der Oxysäure wurde dann das gut pulverisierte, im Exsikkator getrocknete Kupfersalz in wenig

Wasser suspendiert und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Da das Schwefelkupfer meist in kolloidaler Lösung bleibt, wird sofort nach der Sättigung mit Schwefelwasserstoff bei 40° im Vakuum bis auf wenige Kubikzentimeter eingengt, von dem jetzt ausgefallenen Schwefelkupfer abfiltriert und erschöpfend ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der gelbliche Rückstand, der oft einen naphthalinähnlichen Geruch zeigt, aus wenig trockenem, absolutem Äther umkrystallisiert. Die Krystalle werden auf Tonplatten abgepreßt und über Phosphorpentoxyd getrocknet.

1. Eigenschaften der l-n- α -Oxycaprone Säure aus synthetischer d- α -Aminocaprone Säure.

Sie krystallisiert aus Äther in feinen, nadelförmigen Prismen und viereckigen Tafeln, erweicht gegen 55°, schmilzt bei 60° [unkorrigiert].

Geschmack: brennend, sauer.

Die Verbindung löst sich leicht in Äther, Alkohol, Chloroform und Wasser.

Analysen: 0,1440 g Substanz geben 0,2857 g CO₂ und 0,1135 g H₂O.

Gefunden: Berechnet für C₆H₁₂O₃[132,1].

C: 54,11%. H: 8,82%. C: 54,50%. H: 9,16%.

0,1508 g Substanz in 7,4306 g alkoholischer Lösung, d = 0,7935, drehen im 2 dm-Rohr — 0,07°.

$$[\alpha]_D^{20} = -2,17^\circ.$$

Kupfersalz. Es krystallisiert aus Wasser in glänzenden Blättchen, die beim Trocknen bei 100° eine blaßhimmelblaue Farbe zeigen mit grünlichem Schimmer. — Gegen 272° Zersetzung unter Aufschäumen, nachdem gegen 265° Schwarzfärbung eingetreten ist. Löslichkeit in kochendem Wasser etwa 1 : 700.

2. Eigenschaften der dl-n- α -Oxycaprone Säure aus synthetischer dl- α -Aminocaprone Säure.

Krystallisiert aus Äther in durchsichtigen, scharfkantigen, vierseitigen Prismen, die gegen 54° erweichen und bei 60°

(unkorr.) schmelzen. Geschmack: brennend säuerlich. Löslichkeit, wie bei der aktiven Form. Das Kupfersalz ist von blaßhimmelblauer Farbe und krystallisiert aus Wasser, in dem es sich kochend etwa 1 : 700 löst, in feinen Flocken. Gegen 265° beginnende Schwarzfärbung; gegen 270° (unkorr.) Zersetzung.

3. Eigenschaften der l- α -Oxyisobutylelessigsäure aus synthetischem l-Leucin.

Krystallisiert aus Äther in strahlenförmigen Drusen, die gegen 65° erweichen und bei 71° (unkorr.) schmelzen.

Geschmack: Süß, adstringierend. Löslichkeit wie die der n-Oxycaprinsäure.

Analysen: 0,1582 g Substanz geben 0,3170 g CO_2 und 0,1309 g H_2O .

Gefunden: Berechnet für $C_6H_{12}O_3[132,1]$.

C: 54,65%. H: 9,26%. C: 54,50%. H: 9,16%.

0,1322 g Substanz in 7,1568 g absolut alkoholischer Lösung, $d = 0,7935$, drehen im $\frac{1}{2}$ dm-Rohr — $0,12^\circ$.

$$[\alpha]_D^{20} = -16,37.$$

Das Kupfersalz krystallisiert aus Wasser in glänzenden Blättchen, die nach dem Trocknen im Vakuum bei 100° blaugrüne Farbe zeigen, sich gegen 255° schwarz färben und gegen 278° (unkorr.) sich unter Aufschäumen zersetzen. Löslichkeit in kochendem Wasser etwa 1 : 600.

4. Eigenschaften der dl- α -Oxyisobutylelessigsäure aus synthetischem dl-Leucin.

Krystallisiert aus Äther in flachen vierseitigen, an den Ecken abgestumpften (also achtkantigen) platten Prismen, die gegen 65° erweichen und bei 70° (unkorr.) schmelzen. Geschmack süß-säuerlich. Löslichkeit wie oben. Kupfersalz. Farbe dunkelblaugrün; krystallisiert aus kochendem Wasser in matt glänzenden Krystallhäufchen. Löslichkeit wie bei der aktiven Form. Gegen 255° Schwarzfärbung; gegen 275° (unkorr.) Zersetzung unter Aufschäumen.

Zur Erleichterung der Übersicht stellen wir unsere Resultate und diejenigen anderer Autoren noch einmal in einer Tabelle zusammen.

I. Oxysäuren.

Dargestellt aus	Krystallform aus Äther	F. (unkorr.)	Geschmack	$[\alpha]_D^{20}$ in Alkohol
Neuer Aminosäure	viereckige, längliche Tafeln zum Teil zu Büscheln vereinigte Prismen	57°	brennend	- 4,68°
d- α -Aminocaprinsäure	flache Prismen und viereckige Tafeln	60°	brennend sauer	- 2,17°
dl- α -Aminocaprinsäure	vierseitige Prismen	60°	brennend sauer	—
l-Leucin (synthetisch)	Drusen	71°	süß adstringierend	- 16,37°
dl-Leucin (synthetisch)	ungleichseitige, achteckige platte Prismen	70°	süß säuerlich	—

Zu der Krystallform ist zu bemerken, daß sie je nach dem Lösungsmittel und den Bedingungen verschieden war. Wir haben uns bemüht, die letzteren ganz gleich zu gestalten. Wir hoffen, größere Krystalle züchten zu können, damit Messungen der Krystalle möglich werden.

Mischschmelzpunkte.

(Substanz über Phosphorpentoxyd getrocknet.)

	Erweicht	Schmilzt
Neue Oxysäure allein	51°	57°
„ „ gemischt mit optisch-aktiver n-Oxycaprinsäure	50°	57°
„ „ gemischt mit optisch-aktiver α -Oxyisobutyllessigsäure	56°	62°

Es fand somit beim Vermischen der Oxysäure der neuen Aminosäure mit derjenigen aus d- α -Aminocaprinsäure so gut wie keine Veränderung des Schmelzpunktes statt, während der Zusatz der α -Oxyisobutyllessigsäure zu einer deutlichen Depression des Schmelzpunktes führte.

Aus der Literatur seien noch die folgenden Beobachtungen über Oxysäuren aus Leucin und Aminocaprinsäure angeführt:

Beobachter	Dargestellt aus	F.	$[\alpha]_D^{20}$ in Wasser
Schulze und Likiernik ¹⁾	natürlichem l-Leucin	73°	
Gmelin ²⁾	„	72,5° (67°)	-4,57°; 4,4° (-10,5°)
Waage ³⁾	„	73°	
Röhmann ⁴⁾	„	78°	-7,6°
Schulze und Likiernik ¹⁾	racemisiertem natürlichem l-Leucin	54,5°	
Röhmann ⁴⁾	racemisiertem natürlichem l-Leucin	74°	
Guthzeit ⁵⁾	synthetischem dl-Leucin	56°	
Schulze und Likiernik ¹⁾	synthetischem dl-Leucin	50°	
„ „ „ „ „ ¹⁾	synthetischer dl-Aminocaprinsäure	60°	
Ley (zitiert nach Wagner)	synthetischer dl-Aminocaprinsäure	57°	

II. Kupfersalze der Oxysäuren.

Kupfersalz der	Farbe	Löslichkeit in kochendem Wasser etwa	Zer- setzung gegen
Neuen Oxysäure . . .	blaß blaugrünlich	1 : 700	270°
d-n-Oxycaprinsäure .	blaß blau mit grünem Schimmer	1 : 700	272°
dl- „	blaß himmelblau	1 : 700	270°
l-Oxyisobutyllessigsäure	blaugrün	1 : 600	278°
dl- „	dunkelblaugrün	1 : 600	275°

Wir haben auch Mischzersetzungspunkte auszuführen versucht, allein die beobachteten Werte sind, wie es bei Zersetzungen immer mehr oder weniger der Fall ist, zu unsicher.

Vergleicht man die erhaltenen Werte miteinander, so fällt die nahe Übereinstimmung des Schmelzpunktes der neuen Oxy-

¹⁾ l. c.

²⁾ B. Gmelin. Beitrag zur Kenntnis des Leucins, Diese Zeitschrift, Bd. 18, S. 21, 1893.

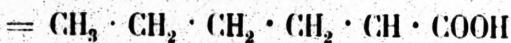
³⁾ l. c.

⁴⁾ l. c.

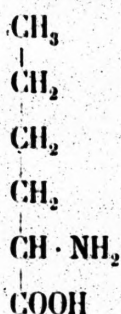
⁵⁾ l. c.

säure mit dem der n-Oxycaprinsäure auf; ferner die Ähnlichkeit im Geschmack und der spezifischen Drehung. Aus den Präparaten der Kupfersalze der Oxysäure kann man die neue Verbindung leicht herausfinden durch die Farbenähnlichkeit mit dem d-oxycaprinsauren Kupfer, während das Kupfersalz der l-Oxyisobutyllessigsäure sich scharf von beiden durch das Hervortreten des grünen Farbtones unterscheidet. Die Kupfersalze der verschiedenen Aminosäuren zeigen diese Farben-
nancen nicht; sie besitzen alle einen dunkelblauen Farbton. Die Kupferverbindung der neuen Aminosäure zeigte bei 255° Schwarzfärbung, l-Leucinkupfer gegen 265—270°, d-aminocaprinsaures Kupfer gegen 260°. Im Zersetzungspunkt der Gemische war kaum ein charakteristischer Unterschied zu finden. Das Kupfersalz der neuen Aminosäure war in Äthyl- und Methylalkohol vollständig unlöslich. Diese Beobachtung, sowie die spezifische Drehung, der Geschmack und die übrigen Eigenschaften sprechen vollständig gegen das Vorhandensein von Isoleucin.

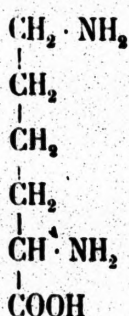
Wir können also nach allem ziemlich sicher annehmen, daß die von uns aufgefundene Leucinisomere die normale α -Aminocaprinsäure



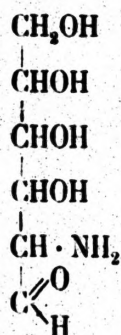
ist. Ein abschließendes Urteil wird erst dann möglich sein, wenn alle isomeren Aminosäuren der Formel $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$ dargestellt und mit der neuen Verbindung verglichen sind. Die Aminocaprinsäure hat in verschiedener Richtung interessante Beziehungen. Sie seien kurz durch folgende Formeln zum Ausdruck gebracht.



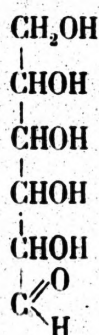
α -Aminocaprinsäure.



α -, ϵ -Diaminocaprinsäure = Lysin.



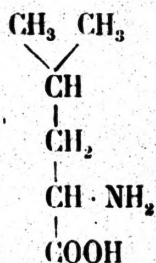
Glukosamin.



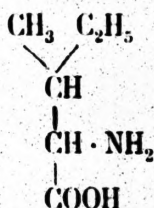
Glukose.

Es wäre verfrüht, wollte man bereits die Stellung der neuen Aminosäuren zu anderen Bausteinen der Proteine und die Möglichkeit von Beziehungen zu anderen Verbindungen, die nicht zu den Bausteinen der Proteine hinzugehören, diskutieren. Ebenso wollen wir vorläufig die Frage nicht aufröllen, ob die Aminocaprönsäure vom Organismus aus anderen Aminosäuren gebildet werden kann oder ihrerseits das Ausgangsmaterial zur Bildung von anderen Aminosäuren darstellt. All diese Probleme werden erst spruchreif, wenn festgestellt ist, daß die Aminocaprönsäure auch anderen Proteinen als denen des Nervengewebes zukommt.

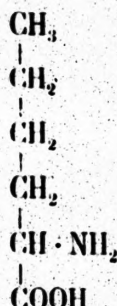
Im folgenden seien die bis jetzt bekannten Bausteine der Proteine von der Zusammensetzung $C_6H_{13}NO_2$ nach ihrer Struktur zusammengestellt.



α -Aminoisobutyl-
essigsäure
Leucin.



β -Methyl- β -äthyl-
 α -aminopropionsäure
Isoleucin.



α -Aminocaprönsäure
Caprin.

Es seien hier noch die Eigenschaften der drei isomeren Verbindungen von der Zusammensetzung $C_6H_{13}NO_2$ zusammengestellt:

d- α -Aminocaprönsäure = d-Caprin krystallisiert aus Wasser in sechseckigen zu Drusen vereinigten Blättchen. Schmelzpunkt: Gegen 282° (unkorr.). Erweichen; gegen 285° (unkorr.) Sublimation. Geschmack schwach süß. Löslichkeit: in Wasser schwer löslich (ca. 1,5 : 100); unlöslich in absolutem Äthyl- und Methylalkohol. Keine Reaktion mit den gewöhnlichen Farbstoffbildenden Aminosäurereagenzien, wie Millons Reagens usw.; nur mit Triketohydrindenhydrat blauviolette Färbung.

Optisches Verhalten: $[\alpha]_D^{20}$: in wässriger Lösung $+6,53^\circ$; in 20%iger HCl $+14,1^\circ$, gefunden bei dem Präparat,

das wir für das reinste halten. Das Kupfersalz krystallisiert aus Wasser in dunkelblau zu Büscheln vereinigten Nadeln. Die bei 100° getrockneten Krystalle enthalten kein Krystallwasser. Schmelzpunkt: Gegen 255° (unkorr.) beginnt das Kupfersalz beim Erhitzen im Kapillarrohr sich zu schwärzen; es ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich; unlöslich in Äthyl- und Methylalkohol.

l- α -Aminoisobutylelessigsäure = l-Leucin. Krystallisiert aus Wasser in farblosen atlasglänzenden Blättchen. Schmelzpunkt: Gegen 291° unter Zersetzung. Geschmack fade, ganz schwach bitter. Löslichkeit: In Wasser sehr schwer löslich, so gut wie unlöslich in absolutem Alkohol.

Optisches Verhalten: $[\alpha]_D^{20}$: in Wasser $-10,34^\circ$; in 20%iger HCl $+15,9^\circ$.

l-Leucinkupfer bildet blaßblaue Krystallschüppchen: sie bestehen aus mikroskopischen rhombischen Tafeln, sie sind in Wasser sehr schwer löslich, unlöslich in Alkohol.

d- β -Methyl- β -äthyl- α -aminopropionsäure = d-Isoleucin. Diese Verbindung krystallisiert beim langsamen Abkühlen einer wässrig alkoholischen Lösung in zentimeterlangen dünnen Stäbchen und Täfelchen von rhombischem Habitus; sie zeigen einen seideartigen Glanz. Schmelzpunkt im offenen Kapillarrohr: Bei langsamem Erhitzen beginnt die Verbindung bei 230° zu sublimieren. Geschmack stark bitter, adstringierend. Löslichkeit: d-Isoleucin löst sich in Wasser leichter als l-Leucin; in kaltem absolutem Äthyl- und Methylalkohol ist es in der Kälte unlöslich, dagegen löst es sich darin in der Wärme, besonders in Methylalkohol etwas.

Optisches Verhalten: $[\alpha]_D^{20}$: in Wasser: $+9,74^\circ$; in 20%iger HCl $+36,8^\circ$.

d-Isoleucinkupfer bildet Büschel und rosettenartig gruppierte Blättchen; sie lösen sich in Methylalkohol. schwerer in Äthylalkohol.

Es wird unsere weitere Aufgabe sein, die neue Aminosäure in größerer Menge in ganz reinem Zustande zu gewinnen. Wir halten es für wahrscheinlich, daß ein Teil der von uns untersuchten Präparate teils etwas racemisiert waren,

teils geringe Mengen des gewöhnlichen Leucins enthielten. Bemerkenswert ist, daß der eine von uns (A.) wiederholt Valinpräparate in Händen hatte, die der Analyse nach nur aus Verbindungen der Formel $C_5H_{11}NO_2$ bestanden, jedoch im Drehungsvermögen auffallende Werte ergaben. Es glückte in keinem Falle, eine Trennung herbeizuführen. Es lag die Möglichkeit nahe, daß eine normale α -Aminovaleriansäure zugegen war. Ferner fahnden wir auf die α -Aminobuttersäure. Bis jetzt ist es nie gelungen, sie eindeutig nachzuweisen.