

## 144. Über die Aminolyse des Leucins

von Emil Baur und G. Schindler.

(16. VIII. 35.)

Unter der Aminolyse der Aminosäuren verstehen wir deren Hydrolyse. Dieselbe hat zwei Formen: sie ist 1) Hydrolyse zum Ammoniumsalz der entsprechenden Oxysäure, 2) Hydrolyse zu Ammoniumhydrocarbonat und dem nächst niederen Alkohol. Diese Form der Hydrolyse ist die von *Felix Ehrlich* entdeckte „alkoholische Gärung der Aminosäuren“. Wie in ausführlichen Arbeiten aus dem hiesigen Laboratorium<sup>1)</sup> gezeigt worden ist, werden beide Formen der Hydrolyse hervorgebracht durch Einwirkung von Tierkohle auf die wässrigen Lösungen der Aminosäuren in der Wärme.

Nun wird der Chemismus dieser Einwirkung dadurch ein mehr verwickelter, dass an der Oxysäure oder auch schon an der Aminosäure selbst ein Redox-Vorgang sich vollzieht, der zur entsprechenden Ketosäure führt, während der zugehörige Wasserstoff — wenn, wie vorausgesetzt, Luft gänzlich ausgeschlossen ist — entweder durch Sorption an der Kohle verschwinden oder irgend einen der anwesenden Reaktionsteilnehmer reduzieren muss (im Falle des Alanins kämen Propionsäure, Glycerin, Ameisensäure als mögliche Reduktionsprodukte in Betracht). An Stelle der Ketosäure kann des weiteren durch Decarboxylierung Kohlendioxyd und der nächst niedere Aldehyd in Erscheinung treten.

Da der Nachweis der primären Hydrolysenprodukte (Oxysäure, Alkohol) mit gewissen analytischen Schwierigkeiten behaftet ist, der Nachweis des Reduktionszweiges des inneren Zerfalls (Fettsäure, Glycerin u. dgl.) nicht hat erbracht werden können, so ist *H. Wieland*<sup>2)</sup> der Ansicht, dass die Aminolyse am Kohlekontakt bei Ausschluss von Luft sich erschöpfe in dehydrierender Desamidierung, während das zugehörige Wasserstoffäquivalent durch Sorption an der Kohle verschwände.

Obwohl dieser Standpunkt überholt erscheint durch die inzwischen erfolgte Entdeckung der kohlefreien Aminolyse<sup>3)</sup>, musste uns daran gelegen sein, durch präparative Darstellung eines primären Hydrolysenproduktes darzutun, dass tatsächlich nicht nur eine

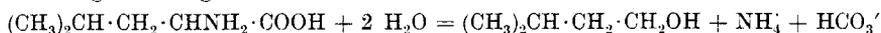
<sup>1)</sup> *E. Baur*, *Helv.* **5**, 825 (1922). — *K. Wunderly*, *Z. physikal. Ch.* **112**, 175 (1924). — *Ders.*, *Helv.* **15**, 731 (1932). — *Ders.*, *Helv.* **16**, 80 (1933).

<sup>2)</sup> *A.* **513**, 203 (1934).

<sup>3)</sup> *E. Baur* und *K. Wunderly*, *Bioch. Z.* **262**, 300 (1933). — *E. Baur* und *G. Schindler*, *Bioch. Z.* **273**, 381 (1934).

dehydrierende, sondern auch eine hydrolytische Desamidierung in der Natur angetroffen wird.

Wir wählten Leucin und machten uns zur Aufgabe, daraus Amylalkohol darzustellen. Dass Leucin in wässriger Lösung durch Knochenkohle bereits bei Raumtemperatur einer desamidierenden Spaltung unterliegt, wird schon von *K. Wunderly*<sup>1)</sup> angegeben. Den Reaktionsprodukten wurde damals nicht weiter nachgegangen; nach unseren Erfahrungen am Phenylalanin war jedoch nicht zu zweifeln, dass Gärungsamylalkohol darunter vorherrsche nach der Umsatzgleichung



Wir haben nun ein Präparat von Leucin, das in geringer Menge etwas Isoleucin beigemischt enthielt, mit Knochenkohle der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Aus dem Destillat konnten wir Amylalkohol abscheiden. Wir beschreiben nachfolgend den Versuch.

In einem Vorversuch überzeugten wir uns zunächst davon, dass man käuflichen Gärungsamylalkohol aus wässriger Lösung über Knochenkohle im Wasserdampfstrom destillieren kann, ohne dass der Alkohol sich verändert, insbesondere ohne dass er sich oxydiert. Wirklich gab das Destillat keine Aldehydreaktion mit fuchsinschwefliger Säure, sondern enthielt den Amylalkohol unverändert.

Hierauf gingen wir an die Ausführung der Aminolyse. In einen Destillierkolben kamen 10 g Leucin, 500 cm<sup>3</sup> Wasser und 100 g Knochenkohle (*Carbo ossium pulv. pro analysi, Kahlbaum*). Zur Verdrängung der Luft wird offen zum Sieden erhitzt, hierauf die Verbindung mit dem Dampftopf, sowie mit Kühler und Vorlage hergestellt. In sechsstündiger Wasserdampf-Destillation werden 2 Liter Destillat gesammelt. Das Destillat ist wasserklar, gegen Lakmus neutral und riecht nach Amylalkohol. Die Aldehydprobe mit fuchsinschwefliger Säure fällt aber positiv aus, zum Zeichen, dass neben dem Alkohol noch Aldehyd entstanden ist.

Das ganze Destillat wird mit viel Pottasche versetzt, bis zur Überschreitung der Aussalzgrenze, was am Auftreten einer feinen Trübung zu erkennen ist. Nun wird wieder destilliert. Die ersten 70 cm<sup>3</sup> Destillat sind zweiphasig. Im Scheidetrichter wird daraus nahezu 1 g der alkoholischen Phase abgetrennt, die ausgesprochen den kratzenden Geruch des Gärungsamylalkohols besitzt. Aus späteren Fraktionen gewannen wir noch ½ g der alkoholischen, im Scheidetrichter abzutrennenden Phase. Bei vollkommener Ausbeute wäre von der rohen alkoholischen Phase etwas mehr als 1,5 g zu erhalten gewesen.

In der wässrigen Phase, an der Grenze der alkoholischen, treten nach einigem Stehen Kryställchen auf. Dieselben wurden abfiltriert, gesammelt und gewogen. Ausbeute rund 0,1 g. Diese Krystalle, Nadeln und Plättchen, schmelzen bei 70°, sind in Wasser schwer löslich, geben beim Erwärmen unter Wasser ein Öl und lösen sich leicht in Äthylalkohol. Die Substanz ist frei von Stickstoff (Cyanprobe negativ). Sie gibt Aldehydreaktion und liefert bei der Destillation ein Öl von Aldehydcharakter. Nach Eigenschaften und Herkunft scheint die Substanz das Hydrat des polymeren Isovaleraldehyds zu sein: (C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O. Die Nitroprussidprobe ist negativ. Also handelt es sich nicht um normalen Valeraldehyd, sondern um Isovaleraldehyd.

Diese Bildung von Isovaleraldehyd tritt gegenüber der Menge des Amylalkohols ganz zurück. Der Aldehyd muss durch einen Dehydrierungsvorgang entstanden sein, dessen Wasserstoffäquivalent wahrscheinlich Leucin reduzieren wird zu Isobutylessigsäure. Indessen ist deren Menge zu gering, um analytisch erfasst werden zu können.

<sup>1)</sup> Z. physikal. Ch. 112, 188 (1924).

Die 1,5 g der alkoholischen Phase haben wir zur Reinigung bei 14 mm Hg-Druck fraktioniert. Die Hauptfraktion von 0,7 g ging bei 55—65° über, während der Siedepunkt des reinen Isoamylalkohols bei 14 mm Hg zu 45° angegeben wird. Die gewonnene Fraktion war wohl nicht vollkommen rein, doch ist der Unterschied der abgelesenen Destillationstemperatur gegenüber dem buchmässigen Siedepunkt mehr auf Überhitzung des Dampfes im Fraktionierkölbchen zu schieben.

An diesem Destillat, das frei von Aldehydreaktion ist, wurden zwei Reaktionen ausgeführt: 1) Mit Essigsäure und Schwefelsäure erhitzt, tritt der Geruch von Amylacetat auf; 2) in reinem fuselölfreien Äthylalkohol gelöst, entsteht mit Furfurol und Schwefelsäure ein tief rotvioletter Ring und Rotfärbung der Alkoholphase (üblicher Nachweis von Fuselöl im Äthylalkohol).

Wir glauben, dass durch das beschriebene Verhalten die Abscheidung von Gärungsamylalkohol in Substanz, entstanden bei der Hydrolyse des Leucins mit Knochenkohle, genügend festgestellt ist.

Zürich, Physikal.-chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule.  
August 1935.

#### 145. Verhalten des Jodostarins im Licht

von Emil Baur

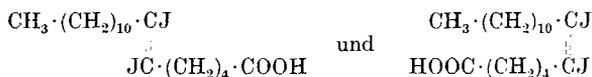
(16. VIII. 35.)

Jodostarin, als Kropfmittel pharmazeutisch verwertet, ist der Handelsname des Dijodides der Taririnsäure, in der Natur als Triglycerid im Tariri-Korn vorkommend. Die Taririnsäure,  $C_{18}H_{32}O_2$ , mit unverzweigter C-Kette, hat zwischen dem 12. und 13. Kohlenstoffatom eine Acetylenbindung. An diese kann  $J_2$  angelagert werden, präparativ in Eisessig bei 50° bis 60° durch Lösen der stöchiometrischen Mengen der Bestandteile auszuführen.

Wird Jodostarin in Chloroform gelöst und belichtet, so färbt sich die Lösung rotviolett durch eine Dissoziation nach der Gleichung



Die Jodtaririnsäure kann in cis- und trans-Form bestehen, nämlich



Das aus Eisessig hergestellte Präparat ist einheitlich, besteht also entweder nur aus der cis- oder nur aus der trans-Form.

Die Einwirkung des Lichtes kommt bei bequem fassbaren Verhältnissen zu einem Stillstand. Dieser Umstand lud uns zu einer Untersuchung dieser Photolyse ein, über die wir nun berichten.

Das mir vorliegende Material an Messungen, von mehreren Diplomanden zusammengetragen, kann nur auszugsweise mitgeteilt