170. *Physikochemische Untersuchungen über Aminosäuren.*

Von Gakuji TAKAHASHI und Tokuzo YAGINUMA.

Aus dem chemischen Laboratorium der medizinischen Fakultät der Nihon Daigaku, Tokio.

(Comm. by U. SUZUKI, M.I.A., June 12, 1928.)

I. l-Leucin und seine Derivate.

1. Salzsaures l-Leucinmonohydrat, $C_6H_{13}NO_2 \cdot HCl \cdot H_2O$.

Dasselbe wurde zuerst unter einem Polarisationsmikroskop beobachtet; seine Einheitlichkeit wurde durch Analyse und Bestimmungen der Kristallkonstanten und Löslichkeitskurven festgestellt. (Siehe unten).

Gef.	:	N% 7,34	Cl% 19,01	H ₂ O% 10,00
Ber. für $C_6H_{13}NO_2 \cdot HCl \cdot H_2O$:		N% 7,55	Cl% 19,11	H ₂ O% 9,71.

2. β -l-Leucinäthylesterchlorhydrat, $C_6H_{12}NO_2C_2H_5 \cdot HCl$.

Die Darstellung des salzsauren Leucinäthyls aus Leucin nach der Literaturangabe ergab zwei Isomere; das eine Isomer vom F.P. 119° ist mit der in der Literatur beschriebenen Substanz identisch; das andere, welches sich aus der heiss gesättigten, HCl-haltigen alkoholischen Lösung ausscheidet und bei Zimmertemperatur metastabil zu sein scheint, geht leicht von selbst in das erstere über. Wir wollen das erstere α - und das letztere β -Verbindung nennen. Beide Formen lassen sich durch mikroskopisch-kristallographische Untersuchungen leicht voneinander unterscheiden.

Analyse:

Gef.	:	α N% 7,26	Cl% 18,08
	:	β „ 6,99	„ 18,34
Ber. für $C_6H_{12}NO_2C_2H_5 \cdot HCl$:		„ 7,16	„ 18,13

II. Chemische Gleichgewichte.

1. Einstoffsystem. Siedekurve des l-Leucinäthyls. (Fig. 1).
2. Zweistoffsystem. Löslichkeitskurve des l-Leucins in Wasser. Bei dem kryohydratischen Punkte: $t = -0.2^\circ$, Leucingehalt = 2.21%. Da sich die salzsauren Salze des Leucins (und Leucinäthyls) bei der Berührung mit Wasser bald und teilweise zersetzen, so müssen die

betreffenden Systeme bei der Untersuchung der Löslichkeit der Substanzen als Dreistoffsysteme behandelt werden. (Fig. 2).

3. Dreistoffsystem, l-Leucin — HCl — H₂O.

Das Gleichgewicht des l-Leucin — HCl — H₂O Systems bei 30° resp. 15° oder die Löslichkeitskurven des Leucins und seiner salzsauren Salze in HCl-haltigem Wasser bei 30° resp. 15° sind in Fig. 3 und 4 dargestellt. Die Kardinalpunkte in den beiden Kurven sind:

Temp.	Feste Phasen.	Flüssigkeitsphase.			
		Leucin %	HCl %	H ₂ O %	Spez. Gew.
30°	C ₆ H ₁₃ NO ₂	2,32	0,00	97,68	1,000
	C ₆ H ₁₃ NO ₂ u. (C ₆ H ₁₃ NO ₂) ₂ .HCl	9,74	1,97	88,29	1,021
	(C ₆ H ₁₃ NO ₂) ₂ .HCl u. C ₆ H ₁₃ NO ₂ .HCl.H ₂ O	35,13	11,53	53,33	1,088
	C ₆ H ₁₃ NO ₂ .HCl.H ₂ O u. C ₆ H ₁₃ NO ₂ .HCl	14,06	17,42	68,52	—
15°	C ₆ H ₁₃ NO ₂	2,25	0,00	97,75	1,000
	C ₆ H ₁₃ NO ₂ u. (C ₆ H ₁₃ NO ₂) ₂ .HCl	8,89	1,64	89,47	1,020
	(C ₆ H ₁₃ NO ₂) ₂ .HCl u. C ₆ H ₁₃ NO ₂ .HCl.H ₂ O	27,25	10,18	62,57	1,070
	C ₆ H ₁₃ NO ₂ .HCl.H ₂ O u. C ₆ H ₁₃ NO ₂ .HCl	10,59	17,42	71,99	1,109

III. Optische Drehung, spezifisches Drehungsvermögen und Dispersion bei Lösungen aus l-Leucin, HCl und Wasser.

Die von Verfassern bei diesen Bestimmungen angewendeten einfarbigen Lichtquellen wurden durch Lichtfilter nach dem Landoltschen Verfahren hergestellt. Fig. 4 gibt die Zusammensetzung der Lösungen an, bei denen die Feststellungen gemacht wurden. Fig. 5 stellt die optischen Drehungen und ihre Dispersionen, Fig. 6 die spezifischen Drehungsvermögen und die Dispersionen dar. Die Rotationsdispersionen der Lösungen dieser Dreistoffsysteme stimmten bei jeder Konzentration mit der Gleichung:

$$\alpha = \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4}$$

überein, welche Boltzmann für die Lösungen der Zweistoffsysteme aufgestellt hatte. In Fig. 7 sind A und B auf der Abszissenachse und der Leucingehalt auf der Ordinatenachse aufgetragen; in Fig. 8 ist auf der Ordinatenachse der HCl-Gehalt aufgetragen und die A - und B -Kurven für die gleichen Leucingehalte eingezeichnet.

Wie aus den Figuren 7 und 8 ersichtlich ist, lassen sich sämtliche A -, auch die B -Kurven gegeneinander einreihen. Dies bedeutet, dass alle A -Werte als eine und dieselbe Funktion von HCl- und Leucingehalt durch dieselbe mathematische Formel ausgedrückt werden können. Nachstehende Formel genügt für diese Bedingung; in gleicher Weise scheinen sich auch die B -Werte durch eine höhergradige Formel ausdrücken zu lassen:

$$([HCl] + 5,2) (2,33 [L]^2 + 12,29 [L] - 74,95) = A - 3823,45.$$