18. Physiko-chemische Untersuchungen über Aminosäuren.

IV. Mitteilung.

Von Gakuji TAKAHASHI, Tokuzo YAGINUMA und Kentaro HAYAKAWA.

Aus dem chemischen Laboratorium der Nihon Daigaku, Tokyo.

(Comm. by U. SUZUKI, M.I.A., Jan. 12, 1931.)

I. Kristallkonstanten des *l*- und *d*-Leucins, sowie des *l*- und *d*-Norleucins.

1) *d*-Leucin wurde aus dem *l*-Leucin nach der Literaturangabe¹⁾ dargestellt: *l*-Leucin $\xrightarrow{\text{NOBr}}$ *l*-Bromisocapronsäure $\xrightarrow{\text{NH}_3}$ *d*-Leucin.

Die beiden optischen Antipoden bildeten die sich nach derselben Kristallfläche „*r*“ entwickelten rechtwinkligen Blättchen.

l-Leucin. $[\alpha]_D^{20} = +15.51^\circ$ (1.0927 g in 15 cc 20% iger HCl gelöst), nach der Literatur²⁾ $+15.59^\circ$ (in 21% iger HCl).

N-Gehalt, gefunden: 10.67%; berechnet: 10.69%.

d-Leucin. $[\alpha]_D^{20} = -11.16^\circ$ (1.1563 g in 15 cc 20% iger HCl gelöst), nach der Literatur²⁾ -15.5° (in 20% iger HCl).

N-Gehalt, gefunden: 10.66%, berechnet: 10.69%.

Die direkten Beobachtungen auf der Fläche „*r*“ mittels eines Polarisationsmikroskops:

	<i>l</i> -Leucin.	<i>d</i> -Leucin.
Auslöschung	gerade	gerade
Scheinbarer Achsenwinkel in der Ölimmersion	23°53'	23°23'
Scheinbare Neigung „ <i>O</i> “ des ersten Bisektrix gegen die Flächennormale in der Immersion	34°36'	33°49'
Brechungsexponent „ γ “ nach der Spur der Achsenfläche mit <i>r</i>	1.5512	1.5515
Brechungsindex „ $\hat{\epsilon}$ “ nach der Richtung, welche zu der oberen senkrecht ist	1.5352	1.5353
Kantenwinkel [010]:[11 $\bar{1}$]	61°6'	61°3'

Die Messungen auf einem Fedorowschen Universaldrehtisch:

	<i>l</i> -Leucin.	<i>d</i> -Leucin.
Wahre Neigung „ <i>O</i> “	33°45'	33°38'
Scheinbarer Achsenwinkel „ <i>E</i> “	37°27'	38°29'

Aus den oberen Beobachtungen wurde gefolgert, dass es erlaubt ist, der Fläche „*r*“ den Index {101} zuzugeben: sowie aus denselben wurden die folgenden Daten berechnet:

		$a : b : c$	α	β	γ	V	Axen- ebene	I-Bis.	Dopp. brech.
<i>l</i> -Leucin	rhomb.	1.5155 : 1 : 1.0035	1.5333	1.5358	1.5512	23°20'	100	001	Negativ:
<i>d</i> -Leucin		1.5123 : 1 : 1.0014	1.5338	1.5364	1.5515	23°54'	„	„	„
in Mittel	—	1.5139 : 1 : 1.0025	1.5331	1.5361	1.5514	23°37'	—	—	—

2) *d*- und *l*-Norleucin wurden nach der Literaturangabe³⁾ dargestellt: *n*-Capronsäure $\xrightarrow{\text{Br}}$ Bromcapronsäure $\xrightarrow{\text{NH}_3}$ *d*, *l*-Norleucin $\xrightarrow{\text{HCO}_2\text{H}}$ *d*, *l*-Formylnorleucin $\xrightarrow{l\text{-Brucin}}$ *d*, *l*-Formylnorleucin-*l*-Brucin
 — $\swarrow$ *l*-Brucin-*d*-Salz $\longrightarrow$ *d*-Norleucin.
 — $\searrow$ *l*-Brucin-*l*-Salz $\longrightarrow$ *l*-Norleucin.

Die beiden optischen Isomerien bildeten die nach derselben Kristallfläche “*q*“ entwickelten, blättchenförmigen Kristallen.

l-Norleucin. $[\alpha]_D^{26.5} = -21.5^\circ$ (0.2069 g Subst. in 15 cc 20% iger HCl gelöst), nach der Literatur⁴⁾ $[\alpha]_D^{20} = -21.3^\circ$ (in 20% iger HCl).

N-Gehalt, gefunden : 10.45%, berechnet : 10.69%.

d-Norleucin. $[\alpha]_D^{26.5} = +18.3^\circ$ (0.2155 g Subst. in 15 cc 20% iger HCl gelöst), nach der Literatur⁴⁾ $[\alpha]_D^{20} = +20.86^\circ$ (in 20% iger HCl).

N-Gehalt, gefunden : 10.64%, berechnet : 10.69%.

Die direkten Beobachtungen auf der Fläche “*q*“:

	Auslöschung	<i>l</i> -Norleucin. gerade	<i>d</i> -Norleucin. gerade
Brechungsexponent „ β “		1.5104	1.5104
Brechungsexponent „ δ “ nach der Richtung senkrecht auf β		1.5352	1.5352

Die Messungen mittels des Fedorowschen Universaldrahtisches:

	<i>l</i> -Norleucin.	<i>d</i> -Norleucin.
Achsenwinkel nach d. Bereckschen Methode	18°0'	18°0'
Neigung d. Winkel O d. Flächennormale gegen d. II. Bisektorix	19°14'	19°14'

Aus den oberen Beobachtungen geht hervor, dass man der Fläche “*q*“ den Index {011} geben kann. Ebenso werden die folgenden Daten aus denselben erhalten.

		$a : b : c$	α	β	γ	V	Axen- ebene	I-Bis.	Dopp. brech.
<i>l</i> -Norleucin.	rhomb.	1.3924 : 1 : 2.8662	1.5074	1.5104	1.5400	18°0'	100	001	positiv
<i>d</i> -Norleucin.		ebenso	ebenso	ebenso	ebenso	„	„	„	„

II. Histaminpikrat.

Herr S. Shiraishi¹⁾ hat neulich aus dem Leber-Leberbouillon, worin er die Welch-Fränkelschen Bazillen rein kultivierte, eine giftige Substanz isoliert welche sich bei verschiedenen pharmakologischen Versuchen wie das Histamin verhielt, und deren Pikrat bei 230–233° schmolz. Auf seiner Bitte haben wir die Kristallmessungen dieses Pikrates und des von uns bereiteten reinen Histaminmonopikrates ausgeführt, um durch die Vergleichung beider Resultate, wenn möglich, eine eindeutige quantitative Entscheidung der Natur jenes Salzes zu erzielen.

Histaminmonopikrat wurde aus Histamin (von Grübler in Leipzig gezogen) und Pikrinsäure in der wässerigen Lösung dargestellt und umkristallisiert.⁵⁾

F.P. 232–233° (in Lit.⁵⁾ 233–234°).

Analyse: 0.0644 g Substanz wurde zuerst in die beiden Bestandteile zerlegt und gewogen, dann N in Histamin nach Kjeldahl bestimmt.

Pikrinsäure, gefunden: 0.0435 g 67.55%; berechnet aus

$C_5H_9N_3C_6H_3N_3O_7$: 67.34%,

Histamin, als HCl-Salz gewogen 0.0279 g, also 32.62%,

N { gefunden: 12.39%, daraus Histamin 32.76%,
berechnet: 12.35%, „ „ 32.66%.

Histaminmonopikrat bildete entweder Blättchen nach $c\{001\}$ oder grosse monoklin-hemiedrische Prismen. Die letzteren konnten unter dem Mikroskop mit einem Nadel umgewälzt werden, so dass die eine Kristallfläche nach der anderen senkrecht zur Gesichtachse gebracht und gemessen werden konnte. Aus diesen Daten wird gefolgert:

Monoklin, Sphenoidisch, $\beta = 100^\circ 39'$, $a : b : c = 1.2216 : 1 : 1.2266$.

$\lambda(mm)$	Brechungsexponent			Achsenwinkel V	Winkel zwis. I. Bis. u. C-Achse im stumpfen Winkel β
	α	β	γ		
665.9	1.6851	1.7009	1.7532	39°6'	19°9'
591.9	1.6922	1.7135	1.7535	36°51'	19°55'
433.0	1.7122	1.7308	1.7568	35°20'	20°59'

Achsenenebene parallel mit b -Achse, Dispersion horizontal, $\rho > \gamma$, Doppelbrechung positiv. Achsenfarben: X=orangengelb, Y=gelb, Z=grün.

Direkte Beobachtungen an dem Salze (1) des Herrn Shiraishi, vergleichen mit denen an dem obengenannten Histaminpikrat (2):

1) Im Institut für Infektions Krankheiten der Universität Tokio.

	an $a\{100\}$		an $m\{110\}$	
	(1)	(2)	(1)	(2)
Kantenwinkel	$[001]:[0\bar{1}1]=39^{\circ}16'$ $=39^{\circ}11'$ $[001]:[0\bar{2}1]=57^{\circ}39'$ $=58^{\circ}29'$		$[001]:[\bar{1}10]=81^{\circ}27'$ $=81^{\circ}47'$	
Auslösch.-Wink. gegen $[001]$ (Na-Licht)	Parall.	Parall.	15°0'	14°3'
Max. Brech. (Na-L).....	δ	1.7482 1.7479	n_1	— 1.7358
Min. „ „	α	1.6917 1.6922	n_2	1.7048 1.7056
	(1)	(2)		
Doppelbrechung	Positiv	Positiv		
Achsenwinkel	35°45' (nach Berek)	36°51'		

Aus der Übereinstimmung der Daten in den beiden Reihen ist es zu ersehen, dass die beiden Substanzen identisch sind.

N.B. Histamin bildete Monochlorhydrat (in der Literatur ist Dihydrobromat angegeben).

Die Resultate sowohl in I) als in II) beweisen, dass die Messungen der Kristallkonstanten, insbesondere die der Brechungsexponenten, mittels eines Polarisationsmikroskops zur Charakterisierung und Identifizierung verschiedener Substanzen, mit Vorteil zu gebrauchen sind.— Es stellt sogar eine einzige exakte und quantitative Methode dar, wenn die betreffende Substanz nur in winziger Menge erhalten ist.

Fig. 1, 2 und 3 sind die perspektiven Bilder der einzelnen Kristallarten.

Literatur.

- 1) E. Fischer und Hans Carl: B. **39**, 3996 (1906).
- 2) E. Abderhalden: Handbuch der biolog. Arbeitsmethoden. Abt. I, Teil 7, Heft 1, 129.
- 3) E. Abderhalden, Fröhlich und Fuchs: H. **86**, 454 (1913).
- 4) E. Abderhalden: H. **84**, 49 (1913).
- 5) E. Abderhalden: Handbuch der biolog. Arbeitsmethoden. Abt. I, Teil 7, Heft 2, 437.

Fig. 1.
Leucin.

Fig. 2.
Norleucin.

Fig. 3.
Histaminmonopikrat.