

Notiz zum optischen Verhalten des Tryptophans.

Von

H. Fischer.

(Aus der II. medizinischen Klinik der Universität München.)

(Der Redaktion zugegangen am 31. Januar 1908.)

Zwecks anderer Untersuchungen gelangte ich in den Besitz größerer Mengen von Tryptophan.¹⁾ Dieses krystallisierte aus 50%igem Alkohol in silberglänzenden Blättchen, die bei 240° sich zu bräunen beginnen; die Bräunung ist bei 250° sehr deutlich, bei 265–267° Schmelzpunkt unter Gasentwicklung.

Die Stickstoffbestimmung nach Dumas hatte folgendes Ergebnis:

0,1108 g gaben 13,9 ccm N bei 11° und 711 mm Hg.

Ber.: N = 13,75%. Gef.: 14,1% N.

Das in schönen Nadeln krystallisierende salzsaure Salz schmilzt bei 251° unter Zersetzung. Geruch nach Skatol macht sich dabei bemerkbar.

Da die Ansichten der Autoren²⁾ über die Drehung des Tryptophans auseinander gehen, so wurde hierauf besonderes Gewicht gelegt. Ich führe zuerst 3 Bestimmungen in Normalnatronlauge von 3 verschiedenen Präparaten an, die 6mal umkrystallisiert waren, III war 10mal umkrystallisiert.

I. 0,3345 g Substanz in 10 ccm normaler Natronlauge gelöst. Drehung im 1 dm-Rohr bei Natriumlicht 0,19° nach rechts. Mithin

$$\alpha_D = + 5,68^\circ.$$

¹⁾ Das Präparat wurde mir von der Firma Kalle & Cie. in lebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt, wofür ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

²⁾ Hopkins und Cole, Journ. of Physiol., Bd. XXVII, S. 418, und Bd. XXIX, S. 451. — Abderhalden und Kempe, Diese Zeitschrift, Bd. LII, S. 207. — C. Neuberg, Charité-Annalen, Bd. XXX, 1906. — C. Neuberg, Bioch. Zeitschrift, Bd. II, S. 357, und Bd. VI, S. 280.

II. 6,3595 g Substanz in 10 ccm normaler Natronlauge gelöst. Drehung im 1 dm-Rohr bei Natriumlicht $0,20^\circ$ nach rechts. Mithin

$$\alpha_D = + 5,56^\circ.$$

III. 0,1930 g Substanz in 10 ccm normaler Natronlauge gelöst. Drehung im 1 dm-Rohr bei Natriumlicht $0,11^\circ$ nach rechts. Mithin

$$\alpha_D = + 5,69^\circ.$$

Die Drehungsbestimmung der gleichen Präparate in Wasser hatte folgendes Ergebnis:

I. 0,2575 g Substanz in 50 ccm Wasser gelöst. Drehung im 4 dm-Rohr bei Natriumlicht $0,83^\circ$ nach links. Also

$$\alpha_D = - 40,3^\circ.$$

II. 0,2185 g Substanz in 50 ccm Wasser gelöst. Drehung im 4 dm-Rohr bei Natriumlicht $0,52^\circ$ nach links. Also.

$$\alpha_D = - 29,75^\circ.$$

III. 0,1970 g Substanz in 40 ccm Wasser gelöst. Drehung im 4 dm-Rohr bei Natriumlicht $0,68^\circ$ nach links. Also

$$\alpha_D = - 34,52^\circ.$$

Um zu sehen, ob die Drehung vielleicht analog der Drehung der Äpfelsäure mit der Konzentration schwanke, wurden mit Substanz III folgende Versuche gemacht.

IV. 0,1000 g Substanz in 20 ccm Wasser gelöst. Drehung im 2 dm-Rohr bei Natriumlicht $0,34^\circ$ nach links. Die Lösung wurde auf 40 ccm verdünnt. Drehung im 4 dm-Rohr $0,33^\circ$ nach links. Drehung im 2 dm-Rohr $0,16^\circ$ nach links. Hieraus berechnet sich die spezifische Drehung zu

$$\alpha_D = - 34^\circ. \quad \alpha_D = - 33^\circ. \quad \alpha_D = - 32^\circ.$$

Diese Schwankungen liegen bei der großen Verdünnung vollkommen innerhalb der Fehlergrenzen. Noch viel größere Schwankungen der spezifischen Drehung in Wasser wurden beobachtet, Drehungen bis zu 74° nach links, dies betraf jedoch Präparate, bei denen die Drehung in Natronlauge geringer war, also noch nicht genügend gereinigt waren. Da ich annahm, es möchte vielleicht in wässriger Lösung eine Polymerisation eintreten, wurde eine Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann gemacht.

0,1 g Substanz, in 20 ccm Wasser gelöst, bewirken eine Gefrierpunktserniedrigung $= 0,05^{\circ}$; Molekulargewicht $= 204,2$, Gef. 184. Also keine Polymerisation.

Im Gegensatz zur Drehung der wässerigen Lösung ist die des salzsauren Salzes konstant.

I. 0,5965 g salzsaures Tryptophan in 20 ccm Wasser gelöst drehen bei Natriumlicht im 2 dm-Rohr $0,81^{\circ}$ nach links.

$$\alpha_D = -13,58^{\circ}.$$

II. 0,5580 g salzsaures Tryptophan drehen in 20 ccm Wasser gelöst bei Natriumlicht im 2 dm-Rohr $0,75^{\circ}$ nach links.

$$\alpha_D = -13,44^{\circ}.$$

Beim Übersäuern mit konzentrierter Salzsäure trat Rechtsdrehung ein, was mit den Befunden von Abderhalden und Kempe übereinstimmte, die die spezifische Drehung des Tryptophans in Normalsalzsäure $= +1,31^{\circ}$ fanden.

Die Drehungsbestimmung des Natronsalzes hatte folgendes Ergebnis:

0,2042 g Tryptophan, in 10 ccm $1/10$ normaler Natrontauge gelöst, drehen bei Natriumlicht in 1 dm-Rohr $0,05^{\circ}$ nach rechts.

$$\alpha_D = +2,50^{\circ}.$$

Woran die schwankenden Werte der Drehungsbestimmung des Tryptophans in Wasser liegen, vermag ich nicht anzugeben. Vielleicht tritt eine Anhydrierung zwischen Amido- und Carboxylgruppe ein.

Aber eines ist sicher. Tryptophan und salzsaures Tryptophan drehen in wässriger Lösung nach links.

Es erscheint mir daher kein Grund vorzuliegen, die von den Erstdarstellern¹⁾ des Tryptophans aus Casein gewählte Bezeichnung l-Tryptophan in d-Tryptophan²⁾ zu ändern, so lange nichts Näheres über die Konfiguration bekannt ist.

¹⁾ Hopkins und Cole geben die spez. Drehung des Tryptophans zu -33° an, erwähnen dabei aber das Lösungsmittel nicht.

²⁾ Vgl. Abderhalden, l. c. und Ber., Bd. XL, S. 2740.