

2.4.6 - Tribromacetanilid, $C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot COCH_3$.

Diese Substanz bildet sich in nur geringer Ausbeute und vermischt mit 2.4.6-Tribromanilin, wenn man Acetanilid in Eisessiglösung mit überschüssigem Brom erhitzt; dagegen entsteht es leicht, wenn man in einer Lösung von Kaliumbicarbonat suspendirtes 2.4-Dibromacetanilid mit der berechneten Menge Brom in Kaliumbicarbonatlösung behandelt und das resultirende 2.4-Dibromphenyl-acetyl-stickstoffbromid, $C_6H_3Br_2 \cdot NBr \cdot COCH_2$, mehrere Stunden unter Wasser auf 100° erhitzt.

1 - Chlor - 2 - formnaphtalid, $C_{10}H_8Cl \cdot NH \cdot CHO$, scheidet sich in reinem Zustand als weisser, krystallinischer Niederschlag ab, wenn man die berechnete Menge Hypochlorit zu einer Lösung von Formyl- β -naphthylamin in kalter Ameisensäure oder Essigsäure fügt; es krystallisiert aus Benzol in langen Prismen, welche bei 136° schmelzen.

0.2130 g Sbst.: 0.1478 g AgCl.

$C_{11}H_8ONCl$. Ber. Cl 17.24. Gef. Cl 17.18.

1 - Chlor - 2 - formnaphtalid kann sehr bequem in ähnlicher Weise hergestellt werden.

Chemisches Laboratorium des St. Bartholomew's Hospital und College. London.

540. Emil Fischer: Spaltung einiger racemischer Amidosäuren in die optisch-activen Componenten. II.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 22. December.)

Wie in der ersten Mittheilung¹⁾ schon kurz erwähnt wurde, lässt sich aus dem von Erlenmeyer und Halsey²⁾ synthetisch bereiteten Benzoyltyrosin mit Hülfe des Brucinsalzes eine optisch-active Verbindung gewinnen, welche 30° niedriger schmilzt und in alkalischer Lösung ziemlich stark nach rechts dreht. Die nähere Untersuchung derselben hat ergeben, dass sie das Derivat des natürlichen, aus Casein, Conglutin und anderen Eiweisskörpern entstehenden Tyrosins ist, welches man wegen der Linksdrehung der sauren oder alkalischen Lösung wohl als die *l*-Verbindung bezeichnen darf. Sie wird nämlich durch 10-procentige Salzsäure bei 100° glatt in Benzoësäure und diese Base gespalten. Dementsprechend nenne ich sie Benzoyl-*l*-tyrosin und das inactive synthetische Product, welches wegen des höheren

¹⁾ Diese Berichte 32, 2451. ²⁾ Ann. d. Chem. 307, 138.

Schmelzpunktes als echter Racemkörper zu betrachten ist, *r*-Benzoyltyrosin.

Die Gewinnung des optischen Antipoden hat grössere Schwierigkeiten gemacht. Sie ist aber schliesslich durch Krystallisation des Cinchoninsalzes gelungen, und durch Spaltung mit Salzsäure wurde daraus auch das bisher in reinem Zustande unbekannte *d*-Tyrosin erhalten.

Die Synthese des racemischen Tyrosins ist schon vor 16 Jahren von Erlenmeyer sen. und Lipp¹⁾ mit Hülfe des *p*-Nitrophenylalanins ausgeführt worden. Ein zweites, davon ganz verschiedenes Verfahren verdanken wir den interessanten Versuchen von Erlenmeyer jun.²⁾, welche im Nachfolgenden noch genauer besprochen werden.

Durch die eben erwähnten Resultate ist nun auch die totale Synthese der beiden optisch-activen Tyrosine verwirklicht.

Darstellung des racemischen Benzoyltyrosins.

Bei der Reduction der *p*-Oxy-*α*-benzoylamidozimmtsäure erhielten Erlenmeyer jun. und Halsey³⁾ nur 10—15 pCt. Benzoyltyrosin. Für die Ausführung der später beschriebenen Versuche war es daher nötig, das Verfahren zu verbessern. Das ist gelungen durch Einhaltung bestimmter Bedingungen bei der Reduction mit Natriumamalgam, ferner durch die Zerstörung der unveränderten *p*-Oxybenzoylamidozimmtsäure mit Alkali, welche Erlenmeyer bei der Bereitung des Phenylalanins schon benutzt hat, und endlich durch Umkrystallisiren des Rohproductes aus Eisessig, wobei die harzigen Producte in Lösung bleiben. Die Ausbeute an krystallinischem Benzoyltyrosin konnte so auf 65—70 pCt. der Theorie gesteigert werden.

Man suspendirt 50 g *p*-Oxy-*α*-benzoylamidozimmtsäure, welche nach der Vorschrift von Erlenmeyer und Halsey aus Hippursäure und *p*-Oxybenzaldehyd leicht bereitet werden kann, in 500 ccm Wasser und fügt bei Zimmertemperatur, ohne zu kühlen, unter kräftigem Schütteln 500 g 2-prozentiges Natriumamalgam in kleinen Portionen zu, sodass die Operation etwa $\frac{3}{4}$ Stunden dauert. Das Amalgam wird rasch verbraucht und der Wasserstoff vollständig fixirt. Die Säure geht bald in Lösung, die Temperatur steigt auf etwa 35° und die Flüssigkeit wird anfangs braun, zum Schluss aber wieder hellgelb. Man giesst dann vom Quecksilber ab, fügt 100 ccm 33-prozentiger Natronlauge zu und kocht etwa 45 Minuten, bis kein Ammoniak mehr entweicht. Dadurch wird die nicht reducirete Säure zerstört. Zu der abgekühlten Flüssigkeit fügt man noch etwa 400 ccm Wasser und

¹⁾ Ann. d. Chem. 219, 170.

²⁾ Ann. d. Chem. 307, 138.

³⁾ Ann. d. Chem. 307, 141.

dann unter weiterer Abkühlung überschüssige Salzsäure, wobei eine dicke, harzige, gelbrothe Masse ausfällt. Bei abermaliger Abkühlung wird dieselbe hart, und bei längerem Stehen der Mutterlauge bei 0° krystallisiert noch eine ziemlich erhebliche Menge von weissen Blättchen. Wird die auf der Pumpe filtrirte und scharf abgesogene Masse in 80 ccm kochendem Eisessig gelöst, so fällt beim Erkalten das Benzoyltyrosin als dicker Brei von feinen Nadelchen aus, welche durch scharfes Absaugen und Abpressen, ferner durch Auswaschen mit wenig kaltem Eisessig und später mit Aether fast farblos werden. Die Ausbeute an diesem schon ziemlich reinen Product betrug 65—70 pCt. Zur weiteren Reinigung wird dasselbe in der 100-fachen Menge siedendem Wasser gelöst, wobei ein geringer Rückstand bleibt, und mit Thierkohle gekocht. Aus dem Filtrat scheidet sich das Benzoyltyrosin beim 24-stündigen Stehen im Eisschrank zum grössten Theil in weissen, zu Kugeln vereinigten Nadelchen ab, deren Menge etwa 50 pCt. der angewandten *p*-Oxybenzoylamidozimmtsäure beträgt. Das Präparat schmilzt bei $191-193^{\circ}$ (corr. $195-197^{\circ}$), während Erlenmeyer und Halsey 182° gefunden haben.

Es macht äusserlich den Eindruck einer homogenen Substanz; aber bei der Spaltung mit Brucin wurde doch eine Beobachtung gemacht, welche es möglich erscheinen lässt, dass ihm eine kleine Menge einer isomeren Verbindung beigemengt ist.

Für die Umwandlung in Tyrosin haben Erlenmeyer und Halsey das Benzoylderivat mit concentrirter Salzsäure auf 150° erhitzt. Glatter geht die Reaction, wenn man die Substanz mit der 60-fachen Menge 20-procentiger Salzsäure 4 Stunden am Rückflusskühler kocht. Sie geht dabei nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde in Lösung und diese färbt sich im Laufe der Operation schwach gelbroth. Schliesslich wird auf 0° abgekühlt, die ausgeschiedene Benzoësäure abfiltrirt und die Mutterlauge verdampft. Gegen Schluss des Eindampfens beginnt die Krystallisation des salzauren Tyrosins. Verdünnt man jetzt mit Wasser und fügt soviel Natriumacetat hinzu, dass die Salzsäure gebunden wird, so fällt, zumal beim Abkühlen, das *r*-Tyrosin fast vollständig in glänzenden, gelblich gefärbten Blättchen aus. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ, denn sie betrug 3.1 g aus 5 g Benzoylkörper. Zur Reinigung wurden diese 3.1 g in 1100 ccm kochendem Wasser gelöst und durch Thierkohle entfärbt. Aus dem Filtrat fällt dann das *r*-Tyrosin beim Abkühlen in farblosen, kurzen, ziemlich dicken, häufig sternförmig gruppirten Nadelchen aus, welche von den langen, biegsamen, seidenglänzenden Fäden des activen Tyrosins¹⁾ schon äusserlich zu unterscheiden sind.

Erlenmeyer und Lipp¹⁾ geben an, dass das künstliche Tyrosin ebenso, wie das natürliche, sich zwischen 290 und 295° unter lebhafter

¹⁾ Ann. d. Chem. 219, 170.

Gasentwickelung zersetzt. Das trifft in der That bei langsamem Erhitzen zu. Erwärmt man dagegen schnell, wie es bei solchen zersetzlichen Stoffen ratsam ist, so tritt die Erscheinung beim natürlichen Tyrosin erst zwischen 310 und 314° (corr. 314 und 318°) und bei der racemischen Verbindung 2—3° höher ein.

Abgesehen von der optischen Inaktivität unterscheidet sich das *r*-Tyrosin von den beiden activen Formen durch die geringere Löslichkeit des Hydrochlorats in starker Salzsäure. Löst man z. B. die Base in der 20-fachen Menge Salzsäure vom spec. Gewicht 1.1, so scheidet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur das Hydrochlorat ziemlich bald und zum grösseren Theil in Nadeln aus, während unter den gleichen Bedingungen die activen Formen gelöst bleiben. Man kann dies Verhalten sogar benutzen, um aus einem Gemisch bei weitem den grösssten Theil der racemischen Base zu entfernen, indem man in der angegebenen Menge Salzsäure löst und dann längere Zeit bei 0° stehen lässt.

Spaltung des racemischen Benzoyltyrosins in die activen Componenten.

20 g fein gepulvertes, umkristallisiertes *r*-Benzoyltyrosin werden mit 33 g Brucin in 2 L siedendem Wasser gelöst. Beim Erkalten trübt sich die Flüssigkeit rasch, und nach 15-stündigem Stehen ist ein gelblicher, zäher Syrup in reichlicher Menge abgesetzt. In der abgegossenen Mutterlauge beginnt dann nach einiger Zeit, zumal beim häufigen Reiben oder Impfen, die Krystallisation des Brucinsalzes und wird durch häufiges Umschütteln so beschleunigt, dass nach weiteren 12 Stunden der grössste Theil der einen Modification abgeschieden ist. Man filtrirt jetzt die Krystalle, löst den ersten Syrup durch Erhitzen mit der Mutterlauge auf dem Wasserbade und erhält beim längeren Stehen der erkaltenen Flüssigkeit eine zweite Krystallisation. Die Wiederholung der Operation giebt dann noch eine dritte, aber recht geringe Krystallisation. Die Gesammtausbeute an krystallisiertem Brucinsalz betrug ebensoviel, wie die Menge des angewandten Benzoyltyrosins. Zur Reinigung wird das Salz in der 40-fachen Menge kochendem Wasser gelöst, wobei es zuerst schmilzt. Das beim Erkalten ausfallende Öl verwandelt sich nach kurzer Zeit in Krystalle, welche durch abermalige Krystallisation aus derselben Menge Wasser in glänzenden, vierkantigen Täfelchen, deren Ecken häufig schief abgeschnitten sind, erhalten werden. Seine Menge geht dabei auf $\frac{2}{3}$ des krystallisierten Rohproducts zurück. Beim weiteren Umkristallisieren des Salzes ändert sich weder die Krystallform noch das Drehungsvermögen des daraus abgeschiedenen Benzoyltyrosins, sodass man das Salz schon nach 2-maliger Krystallisation aus Wasser als rein ansehen darf. Es wurde nicht analysirt.

Zur Umwandlung in Benzoyltyrosin löst man 10 g des reinen Salzes in 450 ccm kochendem Wasser, fügt 30 ccm Normalkalilauge zu, kühlt auf 0° ab, filtrirt nach 1-stündigem Stehen das auskristallisierte Brucin ab und versetzt die Mutterlauge mit 45 ccm Normalsalzsäure.

Beim Verdampfen der Flüssigkeit unter stark vermindertem Druck auf etwa 15 ccm fällt das Benzoyltyrosin zuerst als harzige, farblose Masse aus, welche sich aber nach einiger Zeit schon während des Eindampfens in Krystalle verwandelt. Dieselben werden nach völligem Erkalten abfiltrirt, mit schwach salzsäur-haltigem Wasser gewaschen, in etwa 80 ccm siedendem Wasser gelöst, mit etwas Thierkohle behandelt und das Filtrat mit ein Paar Tropfen Salzsäure versetzt. Beim Abkühlen scheidet sich das active Benzoyltyrosin zuerst in Oeltropfen ab, welche aber beim längeren Stehen zu schönen glänzenden Blättern oder Tafeln erstarrten. Da diese Verbindung dem natürlichen *l*-Tyrosin entspricht, so ist sie als

Benzoyl-*l*-tyrosin

zu bezeichnen. Die Ausbeute an reinem krystallisirtem Product betrug nach obigem Verfahren 22 pCt. des Racemkörpers, mithin 44 pCt. der Theorie.

Für die Analyse wurde bei 100° getrocknet.

0.2008 g Sbst.: 0.4952 g CO₂, 0.0959 g H₂O.

0.2061 g Sbst.: 8.9 ccm N (20°, 761 mm).

C₁₆H₁₅NO₄. Ber. C 67.37, H 5.26, N 4.90.
Gef. » 67.25, » 5.30, » 4.94.

Die Verbindung schmilzt bei 162—163° (corr. 165—166°), mithin 30° niedriger, als der Racemkörper. Sie ist auch in heissem Wasser erheblich leichter löslich als jener.

Für die Bestimmung des Drehungsvermögens diente eine wässrige Lösung, welche die für 1 Molekül berechnete Menge Kaliumhydroxyd enthielt. Das Drehungsvermögen ändert sich etwas mit der Concentration.

Gesamtgewicht der Lösung I	11.5477 g,	II	11.8693 g,
Gewicht des Benzoyltyrosins .	0.928 g,		0.607 g,
Gehalt an Alkali	3.4 ccm,		2.3 ccm Normalkalilauge,
specifisches Gewicht	1.0343,		1.0211,
Drehung bei 20° im 2 dm-Rohr	3.20°,		1.91°.

Mithin $[\alpha]_D^{20} = + 19.25^\circ$ in 8-prozentiger alkalischer Lösung und $[\alpha]_D^{20} = + 18.29^\circ$ in 5-prozentiger alkalischer Lösung.

Künstliches *l*-Tyrosin.

Beim vierstündigen Erhitzen des Benzoyl-*l*-tyrosins mit der 20-fachen Menge Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 auf 100° findet eine vollständige Abspaltung des Benzoyls statt, aber gleichzeitig wird ein

erheblicher Theil, d. h. fast die Hälfte des Tyrosins, racemisiert. Auch bei Anwendung von 20-prozentiger Salzsäure wurde eine solche Racemisirung, allerdings in viel schwächerem Maasse, beobachtet. Dagegen gab eine 10-prozentige Salzsäure gute Resultate.

Dementsprechend wird 1 g des gepulverten Benzoyl-*l*-tyrosins mit 40 ccm 10-prozentiger Salzsäure im verschlossenen Gefäss 8 Stunden auf 100° erhitzt. Im Anfang ist es nötig, öfter umzuschütteln, um die Substanz zu lösen. Schliesslich wird die abgekühlte Flüssigkeit zur Entfernung der Benzoësäure ausgeäthert, dann unter vermindertem Druck verdampft, der Rückstand von salzaurem Salz mit Natriumacetat völlig zersetzt, und das abfiltrirte Tyrosin aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkristallisiert. Das so erhaltene Präparat zeigte genau die äussere Form des activen Tyrosins, d. h. es schied sich aus Wasser in ganz langen, seidenglänzenden, biegsamen Nadeln ab.

Für die Bestimmung des Drehungsvermögens diente die salzaure Lösung, und zwar zunächst die Lösung in 21-prozentiger Salzsäure, auf welche sich auch die meisten früheren Angaben über das optische Verhalten des natürlichen Tyrosins beziehen. Eine Lösung in Salzsäure von 21 pCt., welche 3.94 pCt. Base enthielt und das spec. Gewicht 1.116 hatte, drehte bei 20° das Natriumlicht im 2 dm-Rohr 0.76° nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -8.64.$$

Für natürliches Tyrosin wurde bei gleicher Concentration von Mauthner¹⁾ $[\alpha]_D^{16} = -7.98^\circ$, von Landolt²⁾ $[\alpha]_D^{20} = -8.07^\circ$, von Schulze und Bosshard³⁾ $[\alpha]_D = -8.48^\circ$ gefunden.

Wie man sieht, sind die Differenzen recht gering, und diejenigen zwischen den Bestimmungen von Schulze und Bosshard und den meinigen liegen sogar innerhalb der Beobachtungsfehler. Dass Mauthner und Landolt geringere Werthe gefunden haben, erklärt sich vielleicht durch die geringere Reinheit der von ihnen benutzten Basen. Ich halte es aber auch für möglich, dass dem Tyrosin, welches aus Eiweisskörpern durch Spaltung mit starker Salzsäure, die man in der Regel für diesen Zweck verwendet, gewonnen ist, eine wechselnde Menge racemischer Base beigemischt ist; denn ein Präparat, welches aus reinem Benzoyl-*l*-tyrosin mit 20-prozentiger Salzsäure bei 100° dargestellt war, zeigte unter obigen Bedingungen

$$[\alpha]_D^{20} = -7.4^\circ,$$

¹⁾ Monatsb. f. Chemie 3 (1882), 345. ²⁾ Diese Berichte 17, 2838.

³⁾ Zeitschr. f. physiolog. Chemie 9, 98.

und obschon das Product sonst ganz dem activen Tyrosin glich, enthielt es also offenbar schon eine erhebliche Menge von Racemkörpern.

Bei geringerer Concentration der Salzsäure wächst das Drehungsvermögen des Tyrosins ziemlich stark, wie schon Schulze und Bosshard bei ihrem Präparat beobachteten; denn sie fanden für eine Lösung von 1 g Base in 20 ccm 4-procentiger Salzsäure

$$[\alpha]_D = -15.6^{\circ}$$

Das synthetische *l*-Tyrosin gab allerdings einen anderen Werth. Eine Lösung in 4-procentiger Salzsäure, welche 4.68 pCt. Tyrosin enthielt und das spec. Gewicht 1.034 hatte, drehte bei 20° im 2 dm-Rohr 1.28° nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -13.2^{\circ}$$

Ich habe deshalb zum Vergleich die Bestimmung mit natürlichem Tyrosin, welches aus Casein durch fünfständiges Kochen mit 20-prozentiger Salzsäure dargestellt war, wiederholt und unter den gleichen Bedingungen gefunden

$$[\alpha]_D^{20} = -12.56^{\circ}$$

Also auch hier ist das Drehungsvermögen des natürlichen Productes etwas geringer.

Die stärkere Abweichung der Zahl von Schulze und Bosshard kann ich mir deshalb nicht erklären.

Benzoyl-*d*-tyrosin.

Wie schon erwähnt, lässt sich die Verbindung aus dem Racemkörper durch das Cinchoninsalz gewinnen.

Löst man 1 g Benzoyltyrosin und 1 g Cinchonin in 150 ccm heissem Wasser, so scheidet sich nach dem Erkalten zunächst ein Syrup ab, der wenig Neigung zur Krystallisation hat. Aber beim mehrwöchentlichen Stehen erfolgt die Krystallisation, und wenn man einmal im Besitz der Krystalle ist, so wird die Gewinnung grösserer Quantitäten sehr einfach. Man löst dann 20 g des *r*-Benzoyltyrosins mit 20.6 g Cinchonin in 3 L kochendem Wasser und trägt in die nur wenig abgekühlte Lösung eine Probe des krystallisierten Salzes ein. Bei fortschreitender Abkühlung erfolgt dann sogleich die Abscheidung des Salzes in farblosen, ziemlich breiten Nadeln und ist nach 24 Stunden beendet. Zur völligen Reinigung wird dasselbe einmal aus 2 L, dann noch zweimal aus je 1 1/2 L heissem Wasser umkristallisiert und schliesslich in derselben Weise zerlegt, wie es oben für das Brucinsalz des Benzoyl-*l*-tyrosins beschrieben wurde. Die Ausbeute an Benzoyl-*d*-tyrosin ist eben so gross wie dort, sie betrug 42 pCt. der Theorie.

Die Substanz schmolz glatt bei 162° (corr. bei 165.5°). Die specifische Drehung wurde ebenfalls in alkalischer Lösung, unter ganz ähnlichen Bedingungen, wie bei der *l*-Verbindung, bestimmt.

Eine Lösung von 7.716 pCt. und dem spec. Gewicht 1.048 drehte bei 20° im 2 dm-Rohr 3.17° nach links. Mithin in alkalischer Lösung

$$[\alpha]_{20}^D = -19.59^{\circ},$$

während für die *l*-Verbindung $+19.25^{\circ}$ gefunden wurde.

d-Tyrosin.

Die Darstellung der Base aus dem Benzoylderivat geschah in der gleichen Weise wie bei dem optischen Antipoden. Sie schmolz unter Zersetzung, gerade so wie das Isomere, und gab nach dem Trocknen bei 100° folgende Zahlen:

0.2007 g Sbst.: 0.4378 g CO_2 , 0.1117 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_3$. Ber. C 59.66, H 6.07.

Gef. » 59.49, » 6.18.

Für die optische Bestimmung diente wiederum eine Lösung in Salzsäure von 21 pCt.

Sie enthielt 4.6071 pCt. Tyrosin, hatte das spec. Gewicht 1.1175 und drehte bei 20° im 2 dm-Rohr das Natriumlicht 0.89° nach links. Daraus berechnet sich

$$[\alpha]_D^{20} = +8.64^{\circ}.$$

Ueber rechtsdrehendes Tyrosin liegt bisher nur eine recht unvollkommene Angabe vor. E. v. Lippmann fand in den bleichen Schösslingen der Zuckerrüben eine Base, welche er für Tyrosin erklärte, deren Lösung in 25-prozentiger Salzsäure aber nur

$$[\alpha]_D = +6.85^{\circ}$$
 zeigte.

Ob das Product durch die Analyse, durch Schmelzpunkt und Löslichkeit mit dem gewöhnlichen Tyrosin verglichen wurde, ist nicht erwähnt. Es bleibt also zweifelhaft, ob von Lippmann wirklich den optischen Antipoden des *l*-Tyrosins unter Händen hatte.

Bevor die Spaltung mit Cinchonin aufgefunden war, wurde der Versuch gemacht, das *d*-Tyrosin aus den Mutterlaugen zu gewinnen, welche bei der Spaltung des *r*-Benzoyltyrosins resultirten. Dieselben wurden zunächst in der oben beschriebenen Weise von Brucin befreit und die Benzoylverbindungen durch Eindampfen der Lösung isolirt.

Da aus dem Gemisch das Benzoyl-*d*-tyrosin durch Krystallisation nicht in reinem Zustande zu isoliren war, so wurde das Rohproduct durch Kochen mit der 60-fachen Menge 10-prozentiger Salzsäure zerlegt und das Tyrosin ebenfalls in der vorher beschriebenen Art isolirt. Zur Abscheidung des Racemkörpers diente dann das schwer lösliche Hydrochlorat. Zu dem Zweck wurde die rohe Base in der 20-fachen

Menge Salzsäure vom spec. Gewicht 1.1 warm gelöst und die Flüssigkeit 12 Stunden bei 0° gehalten, wobei sich eine reichliche Menge des racemischen Tyrosinhydrochlorats in Nadeln ausschied. Die aus der Mutterlauge durch Verdampfen und Behandeln mit Natriumacetat isolirte Base wurde dann mehrmals aus heissen Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkristallisiert. Wenn man hierbei die Krystallisation durch rasches Abkühlen bewerkstelligt und schnell filtrirt, so lässt sich der Rest des Racemkörpers, wie es scheint, vollständig entfernen. Das so isolirte *d*-Tyrosin zeigt in der Krystallform, dem Schmelzpunkt und in der Zusammensetzung ($C_9H_{11}NO_3$. Ber. C 59.66, H 6.07. Gef. C 59.46, H 6.21) völlige Uebereinstimmung mit der reinen activen Base; aber das Drehungsvermögen war wesentlich grösser. Denn eine Lösung des Products in 21-procentiger Salzsäure zeigte ungefähr

$$[\alpha]_{D}^{20} = + 11.6^{\circ},$$

während eine Lösung in 4-procentiger Salzsäure ungefähr

$$[\alpha]_{D}^{20} = + 16.4^{\circ}$$

ergab.

Ich bin nicht in der Lage, den Grund dieser auffälligen Erscheinung angeben zu können, halte es aber für möglich, dass die stärkere Drehung von einer sehr ähnlichen, isomeren Substanz herführt, deren Benzoylverbindung schon dem angewandten *r*-Benzoyltyrosin beigemengt sein könnte.

Nach den bisherigen Resultaten ist die Spaltung der Amidosäuren in die optisch-activen Componenten mit Hülfe der Benzoylverbindungen eine ziemlich allgemein anwendbare Methode, welche ich noch in verschiedenen anderen Fällen benutzen will. So kann ich jetzt schon anführen, dass es auch gelungen ist, aus dem von Erlenmeyer dargestellten Benzoylphenylalanin¹⁾ mit Hülfe des Cinchoninsalzes ein optisch-actives Isomeres zu gewinnen, welches bei 142—143° (n. corr.) schmilzt und in Alkali gelöst ziemlich stark nach links dreht.

Bei den vorstehenden Versuchen habe ich mich der eifrigen und geschickten Hülfe des Hrn. Dr. Fritz Lehmann erfreut, wofür ich demselben besten Dank sage.

¹⁾ Ann. d. Chem., 275, 18.