

211. Zur Konfiguration von natürlichem Methionin

von K. Vogler.

(27. VIII. 47.)

Methionin ist eine der wenigen natürlichen α -Aminosäuren für welche der chemische Konfigurationsbeweis bisher noch ausstand. Ganz kürzlich berichteten *G. S. Fonken* und *R. Mozingo*¹⁾ über die Zugehörigkeit von natürlichem Methionin zur *l*-Reihe, indem die genannten Autoren *d*(+)-Methionin durch reduktive Entschwefelung in *d*(-)- α -Aminobuttersäure überführen konnten. Völlig unabhängig von dieser Arbeit beschäftigte ich mich seit Anfang Januar dieses Jahres mit demselben Problem, aber in der *l*-Reihe, wobei ich das Resultat von *Fonken* und *Mozingo* bestätigen kann. *l*(-)-Methionin von $[\alpha]_D^{20} = +24,2^\circ \pm 1^\circ$ (in 1-n. HCl) lieferte eine α -Aminobuttersäure von $[\alpha]_D^{16} = +8,40^\circ \pm 0,5^\circ$ (in Wasser).

Experimenteller Teil.

5 g *l*-Methionin von $[\alpha]_D^{20} = +24,2^\circ \pm 1^\circ$ (in 1-n. HCl) wurden in 100 cm³ heissem Wasser gelöst und mit 150 g in 300 cm³ Wasser aufgeschlemmtem Nickelkatalysator nach *R. Mozingo*²⁾ versetzt. Diese Mischung wurde auf dem Wasserbad 1½ Stunden am Rückfluss erwärmt. Dann wurde die Suspension noch heiss abgesaugt, fünfmal mit je 50 cm³ heissem Wasser gewaschen und das schwach bläuliche Filtrat im Vakuum beinahe bis zur Trockne eingedampft. Der weisse Krystallbrei wurde mit 200 cm³ Äthanol in ein Becherglas gespült und 24 Stunden bei 0° stehen gelassen. Nach dem Absaugen blieben 1,8 g Rohprodukt zurück. Aus der Mutterlauge wurden weitere 0,3 g isoliert. Rohausbeute 60%.

500 mg des Rohproduktes wurden in 3,5 cm³ heissem Wasser gelöst und in 20 cm³ warmes Äthanol filtriert. Bei langsamem Abkühlen bildeten sich feine farblose Blättchen. Durch nochmaliges Umkrystallisieren wurden ca. 150 mg analysenreine α -Aminobuttersäure erhalten. Zersetzungspunkt je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens 270–280° (unkorr.).

$$[\alpha]_D^{16} = +8,40^\circ \pm 0,5^\circ \quad (c = 4,000 \text{ in } H_2O)$$

$$0,0800 \text{ g Subst. zu } 2 \text{ cm; } l = 1 \text{ dm; } \alpha_D^{16} = +0,336^\circ \pm 0,02^\circ$$

$$[\alpha]_D^{19} = +18,65^\circ \pm 0,5^\circ \quad (c = 4,800 \text{ in } 6\text{-n. HCl})$$

$$0,0960 \text{ g Subst. zu } 2 \text{ cm}^3; l = 1 \text{ dm; } \alpha_D^{19} = +0,894^\circ \pm 0,02^\circ$$

$$C_4H_9O_2N \quad \text{Ber. C } 46,63 \quad \text{H } 8,72 \quad \text{N } 13,59\%$$

$$\text{Gef. „ } 46,77 \quad \text{„ } 8,70 \quad \text{„ } 13,50\%$$

Zur Charakterisierung wurde das Hydrochlorid nach der Methode von *E. Fischer*³⁾ dargestellt.

$$[\alpha]_D^{19} = +12,90^\circ \pm 0,5^\circ \quad (c = 3,460 \text{ in } H_2O)$$

$$0,0692 \text{ g Subst. zu } 2 \text{ cm}^3; l = 1 \text{ dm; } \alpha_D^{19} = +0,447^\circ \pm 0,02^\circ$$

$$C_4H_{10}O_2NCl \quad \text{Ber. N } 10,02 \quad \text{Gef. N } 9,92\% \quad (\text{Kjeldahl})$$

Wissenschaftliche Laboratorien der *Aligena A.G.* Basel.

¹⁾ *Gunther S. Fonken* und *R. Mozingo*, Am. Soc. **69**, 1212 (1947).

²⁾ *R. Mozingo*, Am. Soc. **65**, 1013 (1943).

³⁾ *E. Fischer*, B. **33**, 2391 (1900).