

$C_{18}H_{35}N$  berechnen sich 81.51 pCt. Kohlenstoff, 13.21 pCt. Wasserstoff und 5.28 pCt. Stickstoff. Schmelzpunkt und Siedepunkt liegen für Stearonitril ein entsprechendes höher, als bei den tieferen Homologen: ersterer bei  $41^{\circ}$ , und der letztere unter 100 mm bei  $274.5^{\circ}$  (Quecksilber im Dampf). Das spezifische Gewicht des geschmolzenen Stearinnitrils war  $d_{41} = 0.8178$ ;  $d_{45} = 0.8149$ ;  $d_{99.2} = 0.7790$ . Aus Weingeist krystallisiren die höheren Nitrile leicht und gut; überhaupt verleihen die scharf ausgeprägten und schönen Eigenschaften aller Präparate dem Arbeiten auf dem Gebiet der hochmolekularen Fettkörper einen ganz besonderen Reiz, der bei den niederen Homologen, die meistens flüssig und flüchtig, dabei häufig hygroskopisch oder leicht zersetzlich sind, nicht vorhanden ist.

Das eingehende Studium der beschriebenen Nitrile,  $C_nH_{2n+1}.CN$ , wird ausgeführt und dabei neben anderen auch die Frage in Betracht gezogen, in wie weit dieselben geeignet sind, die noch fehlenden und aus eigenthümlichen Gründen nicht leicht zugänglichen Chloride,  $C_nH_{2n+1}.Cl$ , für Gewinnung verschiedener Derivate zu ersetzen. — Ueberhaupt ist die Bearbeitung der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure von einem Abschluss noch weit entfernt, so wesentlich deren Kenntniss auch durch die vorliegenden, neuen Untersuchungen gefördert scheinen mag.

Basel, Universitätslaboratorium, Juni 1882.

#### 344. E. Baumann: Zur Kenntniss der Phenylmercaptursäure, des Cystins und des Serins.

[Aus der chemischen Abtheilung des physiologischen Institutes in Berlin.]  
(Eingegangen am 15. Juli; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

J. Mauthner<sup>1)</sup> theilte vor Kurzem mit, dass das Cystin in salzsaurer Lösung starke Linksdrehung zeigt; fast gleichzeitig hat auch Kütz<sup>2)</sup> diese Eigenschaft des Cystins beobachtet und dessen spezifisches Drehungsvermögen =  $-142^{\circ}$  gefunden. Wie Kütz bemerkt, war es auf Grund dieser Beobachtungen von Interesse, die optische Wirksamkeit der Bromphenylmercaptursäure und der von ihr abgeleiteten Verbindungen, welche Preusse und ich als Cystinderivate beschrieben haben, zu untersuchen.

<sup>1)</sup> Sitzungsber. d. Akademie d. Wissensch, Wien, K. Bd. 85, 2. Abtheil., 20. April 1882.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 1401.

Da die Bromphenylmercaptursäure als Spaltungsprodukt einer sehr stark linksdrehenden Substanz gewonnen wird, so hatten Preusse und ich schon beim Beginn unserer Versuche die Lösungen der freien Säure und ihrer Salze auf optische Wirksamkeit geprüft. Indessen zeigten ca. 4—5procentige Lösungen der freien Säure in Alkohol, welche kaum gefärbt waren, ebenso concentrirte wässrige Lösungen des Ammoniumsalzes (löslich in 34—35 Theilen kalten Wassers) und des Baryumsalzes (löslich in 50 Theilen kalten Wassers) keine merkbare Drehung. Veranlasst durch die Beobachtungen von Mauthner und Külz habe ich diese Versuche mit wesentlich concentrirteren Lösungen, die vollständig farblos waren, wiederholt und dabei ermittelt, dass allerdings nicht nur die Bromphenylmercaptursäure selbst, sondern alle aus derselben von Preusse und mir gewonnenen Produkte mit Ausnahme des Bromphenylmercaptans optisch aktiv sind. Freilich ist das spezifische Drehungsvermögen derselben so gering, dass diese Eigenschaft überhaupt nur bei absolut ungefärbten und sehr concentrirten Lösungen dieser Substanzen nachweisbar ist. Aus diesem Grunde, und weil in einzelnen Fällen auch das Lösungsmittel von Einfluss auf das Drehungsvermögen gefunden wurde, stehe ich vorläufig davon ab, Werthe für das spezifische Drehungsvermögen der einzelnen Substanzen anzugeben.

Die freie Bromphenylmercaptursäure hat, wie die Asparaginsäure, die Eigenschaft, das polarisirte Licht in anderer und zwar entgegengesetzter Richtung abzulenken als in der alkalischen Lösung. Eine übersättigte, alkoholische, ungefärbte Lösung, welche 15 pCt. der freien Säure enthielt, zeigte in dem nach Hoppe-Seyler modificirten Soleil'schen Apparate eine Drehung =  $-1.9$  Theilstrichen (Länge der Beobachtungsröhre = 1 dm). Eine 12procentige alkoholische Lösung ergab im Laurent'schen Halbschattenapparat eine Ablenkung von  $-1.6^{\circ}$  (Länge der Beobachtungsröhre = 2 dm). Eine fast ungefärbte Lösung, welche 25 pCt. Bromphenylmercaptursäure in verdünnter Natronlauge enthielt, erwies sich als rechtsdrehend und zwar in gleichem Masse wie eine Traubenzuckerlösung von 3.8—4 pCt.

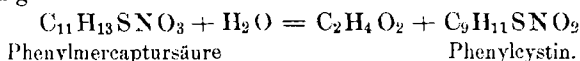
Das Drehungsvermögen der Phenylmercaptursäure stimmt sehr nahe mit dem der gebromten Säure überein. Eine 20procentige ungefärbte Lösung der Säure in Alkohol zeigte im Apparat von Soleil-Ventzke-Hoppe-Seyler eine Linksdrehung von 3.5 Theilstrichen (Länge des Beobachtungsrohrs = 1 dm). Eine alkalische Lösung von phenylmercaptursäurem Natrium, welches 8 pCt. der Säure enthielt, bewirkte in Laurents Apparat (Länge der Beobachtungsröhre 2 dm) eine Drehung von  $+0.8^{\circ}$ .

Das Bromphenyleystin und das Phenyleystin sind in alkalischer Lösung, im Gegensatze zu den Mercaptursäuren, linksdrehend. Eine 9procentige Lösung des Bromphenyleystins in kalter, verdünnter

Natronlauge zeigte im Soleil'schen Apparate eine Drehung von — 0.7 Theilstrichen, welche auf der Skala des Apparates für Serumalbuminlösungen Procente bedeuten. Noch etwas geringer ist das Drehungsvermögen des Phenyleystins.

Diese vorläufigen Ermittlungen ergeben somit, dass alle untersuchten Körper optisch aktiv sind und deuten an, dass diese Eigenschaft an einen bestimmten Atomcomplex, der ihnen allen gemeinsam ist und welcher auch im Cystin auftritt, geknüpft ist. Die erheblichen Unterschiede in der Stärke und Richtung des Drehungsvermögens, welche das Cystin und die substituirten Cystine zeigen, können wohl kaum ein Bedenken gegen die aus dem sonstigen Verhalten dieser Körper abgeleiteten Verwandtschaft derselben hervorrufen; denn ähnliche Unterschiede des Drehungsvermögens können bei ein und derselben Substanz schon durch die Qualität des Lösungsmittels bedingt werden<sup>1)</sup>.

Die Phenylmercaptursäure wird, wie früher gezeigt wurde<sup>2)</sup>, durch Säuren glatt in Phenyleystin und Essigsäure gespalten, nach der Gleichung:



Das Phenyleystin dagegen zerfällt beim Kochen mit Alkalien in Phenylmercaptan, Ammoniak und Brenztraubensäure, nach der Gleichung:



Dass die Brenztraubensäure das dritte bei dieser Zersetzung auftretende Spaltungsprodukt des Phenyleystins ist, wurde bewiesen: 1) durch die Darstellung von hydruvinsaurem Baryum; 2) durch den Nachweis der Zersetzungsprodukte, welche beim längeren Kochen der Brenztraubensäure mit Baryumhydrat gebildet werden und deren gleichzeitiges Auftreten bis jetzt nur bei dieser Zersetzung der Brenztraubensäure beobachtet worden ist, nämlich Oxalsäure und Uvitinsäure; 3) durch Ueberführung der bei der Spaltung des Phenyleystins erhaltenen Säure in Gährungsmilchsäure mittelst nascirendem Wasserstoff; 4) durch Darstellung der Salze der bei der Spaltung gebildeten Säure, deren Reaktionen mit denjenigen der auf anderem Wege gewonnenen Brenztraubensäure völlig übereinstimmen.

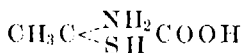
Für die Constitution des Phenyleystins ergab sich aus den früher beschriebenen Versuchen als einfachster Ausdruck die Formel:



<sup>1)</sup> Vergl. Landolt, Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen. Braunschweig 1879, S. 11 u. ff.

<sup>2)</sup> Baumann und Preusse, Zeitschr. physiol. Chem. 5, S. 309 ff.

Preusse und ich haben nun weiter aus dem bisher bekannten Verhalten des Cystins geschlossen, dass auch das letztere ein Derivat der Brenztraubensäure sei und dass ihm die Formel



zukomme. Diese Formel ist, wie ich nachträglich durch eine gefällige Zusendung des Hrn. E. Kütz erfahren habe, schon früher von Kütz<sup>1)</sup> neben einigen anderen für das Cystin in Betracht gezogen worden. Es musste indessen erwünscht sein, dieselbe durch weitere Versuche zu bestätigen. Durch die Liberalität des Hrn. Prof. Panum in Kopenhagen, für welche ich demselben zu grösstem Danke verpflichtet bin, wurde ich in den Stand gesetzt, einige Versuche in der angedeuteten Richtung auszuführen. Aus etwa 12 g Cystinsteinfragmenten, welche ich Hrn. Panum verdankte, wurden gegen 7 g ganz reines Cystin gewonnen.

Als 2 g Cystin mit ca. 75 cem heiss gesättigtem Barytwasser an aufsteigenden Kühler erhitzt wurden, zeigte sich zunächst, dass hierbei das Cystin etwas langsamer als das Phenylycystin zersetzt wird. Indessen ist nach etwa einer Stunde die Ammoniakentwicklung beendigt; das Erhitzen wurde etwa 20 Stunden lang fortgesetzt. Die dabei gebildeten Produkte waren ausser Ammoniak kohlen-saurer und oxal-saurer Baryt, ferner eine geringe Menge in Wasser löslicher Barytsalze. Der oxalsaure Baryt wurde zur weiteren Reinigung in das Kalksalz verwandelt. Die Menge des aus 2 g Cystin gewonnenen oxalsauren Kalks betrug 0.416 g. Die Calciumbestimmung ergab 26.6 pCt. Calcium, während der oxalsaure Kalk,  $\text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , 27.39 pCt. Calcium verlangt. Die vom kohlen-sauren und oxalsauren Baryt abfiltrirte Lösung wurde durch Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit und eingedampft. Die concentrirte Lösung gab mit Salzsäure allmählich einen Niederschlag einer in Aether und Alkohol leicht löslichen Säure. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterblieb ein krystallinischer Rückstand, der in kaltem Wasser fast unlöslich ist, aber aus heissem Wasser umkrystallisirt werden konnte. Auf diese Weise wurde etwa ein Centigramm einer kaum gefärbten Säure erhalten, welche bei 286—287° schmolz und beim weiteren Erhitzen unzersetzt sich verflüchtigte. Obwohl eine Analyse wegen der geringen Menge, in welcher diese Säure bei der beschriebenen Reaction auftritt, nicht ausgeführt werden konnte, so ist es nach dem angeführten Verhalten doch kaum zweifelhaft, dass diese Säure nichts anderes als Uvitinsäure (Schmp. 287°) ist. Mit dem Nachweis der Oxalsäure und der Uvitinsäure unter den

<sup>1)</sup> E. Kütz, Versuche zur Synthese des Cystins etc., Inaug.-Dissertation. Marburg 1871.

Zersetzungsprodukten des Cystins ist die Uebereinstimmung im Verhalten des Cystins und des Phenylcystins in allen wesentlichen Punkten nachgewiesen. Eine weitere Analogie ergibt sich aus dem Verhalten des Cystins beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid; dabei entsteht, wie bei der gleichen Behandlung des Phenylcystins, wenn auch in geringerer Menge, ein in Säuren und in Ammoniak unlöslicher Körper, von welchem indessen zur Analyse ausreichende Mengen nicht erhalten werden konnten. Es lag nahe, eine Umwandlung des Cystins durch nascirenden Wasserstoff in  $\alpha$ -Alanin zu versuchen, allein bei der Behandlung des Cystins mit Zinn und Salzsäure werden nur Spuren von Schwefelwasserstoff entwickelt; daneben tritt der Geruch nach Mercaptan auf. Die grösste Menge des Cystins blieb unverändert.

Da das Cystin beim Kochen mit Ammoniak nicht zersetzt wird, so wurde versucht, dasselbe mit ammoniakalischer Lösung von Silberoxyd zu entschwefeln. Die Entschwefelung erfolgt erst beim Erwärmen, aber in diesem Falle wird die Amidgruppe zugleich mit dem Schwefel abgespalten. Vermeidet man einen Ueberschuss von Silberoxyd, so erhält man nach Entfernung des Schwefelsilbers ein zerfliessliches Ammonsalz, dessen Lösung, wie auf anderem Wege bereitetes brenztraubensaures Ammon, mit Eisenvitriol roth gefärbt wird.

Da alle bis jetzt bekannten Reaktionen des Cystins im Einklange mit der Formel  $\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{S} \\ \text{H} \end{array} \text{COOH}$  stehen, so lag es nahe, die Synthese desselben vom Alanin oder von der Brenztraubensäure aus zu versuchen. Allein bis jetzt ist es mir nicht gelungen, diese Aufgabe zu lösen.

Von Versuchen, welche ich über den Seidenleim und das daraus dargestellte Serin,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_3$ , begonnen habe und welche noch nicht zum Abschlusse gediehen sind, hebe ich noch hervor, dass das Serin beim längeren Kochen mit Barytwasser nur sehr allmählich und unvollständig unter Ammoniakentwicklung zerlegt wird. Dabei entsteht weder Oxalsäure noch Uvitinsäure. Diese Beobachtungen stehen im Einklange mit der Angabe von Cramer<sup>1)</sup>, dass bei der Behandlung des Serins mit salpetriger Säure Glycerinsäure gebildet werde. Das Serin ist somit nicht analog dem Cystin constituirt.

In 5 procentiger wässriger Lösung ist das Serin optisch nicht aktiv.

<sup>1)</sup> Journ. pr. Chem. 96, S. 96 ff.