

Ebenso wie die anderen, von mir untersuchten  $\alpha$ -Ketonsäuren erhält man auch aus der Benzoylbrenztraubensäure mit Aldehyden schön krystallisirende Oxolactone, deren Bearbeitung wir bereits in Angriff genommen haben.

In Gemeinschaft mit anderen Mitarbeitern habe ich auch den Acetylbrenztraubensäureester und den Cinnamoylbrenztraubensäureester, sowie die daraus entstehenden Oxolactone in den Kreis der Untersuchung gezogen.

Ausführliche Abhandlungen erfolgen an anderem Orte.

Strassburg i. E. Chem. Institut von Erlenmeyer und Kreutz.

### 620. E. Erlenmeyer jun.: Ueber eine neue Synthese des Serins.

(Eingeg. am 17. Octbr. 1902; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. C. Neuberg.)

Nachdem es mir früher gelungen war<sup>1)</sup>, durch Condensation von Benzaldehyd und Glykocoll die beiden stereoisomeren Phenylserine darzustellen, war es für mich von grösserem Interesse, durch Condensation von Formaldehyd mit dem Glykocoll eine Synthese des Serins zu bewerkstelligen.

Wenn man Formaldehyd und Glykocoll mit Baryhydrat condensirt, erhält man ein Baryumsalz, aus welchem man sowohl Formaldehyd als Glykocoll abscheiden kann, welches aber eine andere Zusammensetzung besitzt als das durch Condensation von Benzaldehyd und Glykocoll entstehende Natriumsalz. Bisher ist es nicht mit Sicherheit gelungen, aus diesem Salze, auf welches später eingegangen werden soll, Serin abzuscheiden.

Es lag mir nun daran, zunächst das Serin einmal näher kennen zu lernen, da die Angaben über diesen Körper sehr spärlich sind.

An einer kleinen Menge natürlichen Serins machte ich die Beobachtung, dass sich dasselbe in mancher Beziehung dem Glykocoll sehr ähnlich verhält. So gaben beide Aminosäuren mit Eisenchlorid eine Rothfärbung und schmeckten beide süss. Der Zersetzungspunkt des Serins ist fast genau übereinstimmend mit dem des Glykocolls, und auch in der Krystallform zeigen beide grosse Aehnlichkeit. Das Glykocoll wurde von Curtius, das Serin von Haushofer krystallographisch untersucht.

Während das Glykocoll leicht in grossen Krystallen zu erhalten ist, scheidet sich das Serin stets in kleinen Kryställchen ab.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3445 [1892]; Ann. d. Chem. 284, 36 [1894]; ebenda 307, 70 [1899].

An dem Phenylserin hatte ich die Beobachtung gemacht, dass dasselbe beim Erhitzen mit mässig concentrirter Schwefelsäure Phenylacetaldehyd liefert, und versuchte deshalb auch das Serin in analoger Weise zu zersetzen. Beim Erhitzen desselben mit Schwefelsäure tritt jedoch kein Aldehydgeruch auf, wohl aber deutlich der Geruch nach Brenztraubensäure, deren Bildung aus Serin wohl verständlich ist.

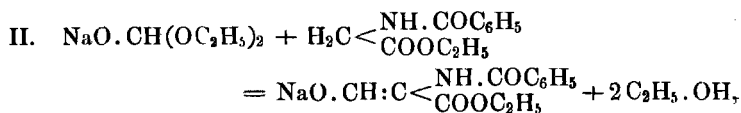
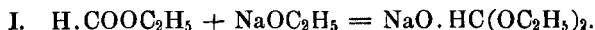
Die mir zu Gebote stehende Probe war indessen zu gering, um die Bildung der Brenztraubensäure mit Sicherheit festzustellen.

Um nun mit grösseren Mengen Serin arbeiten zu können, sah ich mich nach einer anderen Synthese desselben um.

In der jüngsten Zeit ist es E. Fischer<sup>1)</sup> gelungen, das Serin aus Glykolaldehyd aufzubauen; da aber einerseits Glykolaldehyd nicht leicht zugänglich ist und andererseits die Ausbeute an Serin nach diesem Verfahren nur 9 pCt. beträgt, so war es wünschenswerth, einen leichteren und zugleich ergiebigeren Weg zum Serin aufzufinden.

In Gemeinschaft mit Hrn. F. Stoop ist es mir nun gelungen, dieses Problem zu lösen.

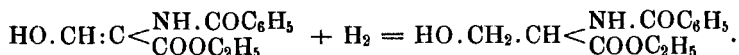
Durch Condensation von Ameisensäureester und Hippursäureester durch Natriumäthylat erhielten wir das Natriumsalz des Oxymethylenhippursäureesters nach den Gleichungen:



und zwar in einer Ausbeute von 60 pCt.

Aus dem Natriumsalze lässt sich der Ester in Form eines dicken Oeles, welches auch in einer Kältemischung nicht krystallisirt, abscheiden. Mit Eisenchlorid giebt dieser Ester in alkoholischer Lösung eine intensive Rothfärbung.

In ätherischer Lösung, die von Zeit zu Zeit mit etwas Wasser versetzt wird, lässt sich der Ester durch Aluminiumamalgam reduciren, und man erhält so den *N*-Benzoylserinester in schönen, farblosen Krystallen vom Schmp. 80°.



Wird dieser Ester nun einige Stunden mit Schwefelsäure 1:15 erhitzt, so färbt sich die Flüssigkeit bräunlich, und beim Erkalten scheidet sich der grösste Theil der Benzoësäure ab. Der gelöste

<sup>1)</sup> Berl. Akademieberichte 1902, VI, 1.

Theil derselben wird mit Aether entfernt. Zur Entfernung der Schwefelsäure setzt man in der Kälte bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaction Baryumcarbonat zu, filtrirt von den Baryumsalzen ab, dampft die Lösung im Vacuum auf ein kleines Volumen ein und versetzt endlich mit absolutem Alkohol. Das Serin scheidet sich in fein krystallinischer Form ab.

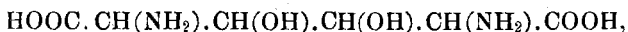
Zu seiner Identificirung haben wir das Kupfersalz dargestellt und analysirt und ebenso die von E. Fischer beschriebene Phenylcyanatverbindung vom Schmp. 165—166°.

Bei der Reduction des Oxymethylenhippursäureesters und der Zersetzung des Benzoylserinesters erlitten wir noch Verluste; wir hoffen jedoch, dieselben in Zukunft vermeiden zu können und so die Ausbeute an Serin noch wesentlich zu erhöhen.

Es handelt sich hier um eine allgemeine Methode zur Darstellung von  $\alpha$ -Amido- $\beta$ -hydroxysäuren. Da man aber, wie ich beim Phenylserin gezeigt habe, von diesem aus über das Azlacton zu der Benzoylamidozimmtsäure und von dieser zum Phenylalanin gelangen kann, so wird man auf diesem Wege eine Reihe von  $\alpha$ -Aminosäuren erhalten können, die sonst nicht zugänglich sind.

Aus dem Oxalylhippursäureester hoffe ich, einerseits Hydroxyasparaginsäure, andererseits Asparaginsäure zu erhalten.

Durch Condensation von 2 Mol. Hippursäureester und 1 Mol. Oxalester muss man das Diserin:



und nach der zweiten Reaction eine  $\alpha, \alpha$ -Diamidoadipinsäure erhalten können.

Mit der Verwirklichung dieser Reactionen wäre ein Weg gefunden, um von den Hydroxyaminosäuren über die Zuckersäure zu den Zuckern zu gelangen.

Durch Condensation von Acetylglykolsäureester mit anderen Estern und darauffolgende Rednction hoffe ich, zu den entsprechenden Hydroxysäuren zu gelangen.

An die Herren Fachgenossen richte ich die Bitte, mir dieses Arbeitsgebiet überlassen zu wollen.

Eine Reihe derartiger Untersuchungen ist bereits in Angriff genommen, und ich werde mir seiner Zeit erlauben, über die Resultate zu berichten.

Strassburg i. E. Chem. Institut von Erlenmeyer & Kreutz.