

622. Emil Fischer und Peter Bergell:
Ueber die β -Naphtalinsulfoderivate der Aminosäuren.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 25. October 1902.)

Für die Abscheidung der leicht löslichen Aminosäuren aus Gemischen oder aus Lösungen, welche Salze und andere Fremdkörper enthalten, wurden bisher vorzugsweise die Benzoyl- und noch mehr die Phenylcyanat-Derivate benutzt. Bei den Ersteren macht jedoch die Darstellung einige Schwierigkeiten, weil die Ausbeute zu wünschen übrig lässt und die Entfernung der Benzoësäure lästig ist. Auch die Phenylcyanatverbindungen haben in manchen Fällen, z. B. bei den Oxyaminosäuren, keine schönen Eigenschaften, und als besonderer Nachtheil ist der Umstand zu betrachten, dass die analytischen Werthe der Derivate verschiedener Aminosäuren zumal im Stickstoffgehalt nur geringe Schwankungen zeigen.

Wir haben deshalb ein neues, allgemeiner brauchbares Mittel für die Isolirung und Erkennung der Aminosäuren gesucht und in der Combination mit β -Naphtalinsulfochlorid gefunden. Dass organische Sulfochloride mit Aminosäuren in alkalischer Lösung reagiren, ist längst bekannt. Die bezüglichen Versuche beschränken sich aber auf das Benzolsulfochlorid. Die Derivate des Glycins¹⁾, *i*-Alanins und *i*-Leucins²⁾ besitzen in der That recht schöne Eigenschaften; sie sind ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, krystallisiren gut, schmelzen ziemlich constant und können deshalb für die Erkennung jener Aminosäuren benutzt werden. Aber diese Vortheile gehen zum grossen Theil verloren bei den Derivaten der Oxyaminosäuren und bei den complicirteren Verbindungen vom Typus des Glycylglycins.

Um die Löslichkeit in Wasser zu verringern, haben wir das Benzolsulfochlorid durch das β -Naphtalinsulfochlorid ersetzt und dadurch so schöne Derivate erhalten, dass man mit Hilfe derselben auch Serin, Oxypyrrolidincarbonensäure oder Glycylglycin und wahrscheinlich viele ähnlich gebildete Substanzen erkennen kann. Einen besonders guten Dienst leistete uns das neue Reagens bei dem Studium der Abbauproducte des Seidenfibroins, denn es gelang mit Hilfe desselben, dort eine Verbindung vom Typus des Glycylglycins zu isoliren.

Für die nachfolgenden Versuche diente ein β -Naphtalinsulfochlorid, welches in der üblichen Weise³⁾ dargestellt, aber durch Destil-

¹⁾ Ihrfelt, diese Berichte **22**, Ref. 692 [1889].

²⁾ Hedin, diese Berichte **23**, 3197 [1890]; E. Fischer, diese Berichte **33**, 2380 [1900]; **34**, 448 [1901].

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. **47**, 94.

lation bei 0.3 mm Druck gereinigt wurde. Nach dem Umkrystallisiren aus Benzol schmolz das Präparat 2° höher als in der Literatur angegeben (76°), d. h. bei 78° (corr. 79°).

Die Wechselwirkung zwischen Chlorid und Aminosäure vollzieht sich am besten unter folgenden Bedingungen. Zwei Mol.-Gew. Chlorid werden in Aether gelöst, dazu fügt man die Lösung der Aminosäure in der für ein Molekül berechneten Menge Normalnatronlauge und schüttelt mit Hilfe einer Maschine bei gewöhnlicher Temperatur. In Intervallen von ein bis anderthalb Stunden fügt man dann noch drei Mal die gleiche Menge Normalalkali hinzu. Der Ueberschuss des Chlorids ist erfahrungsgemäss für die Ausbeute vortheilhaft. Da es nicht vollständig verbraucht wird, so ist zum Schluss die wässrige Lösung noch alkalisch. Sie wird von der ätherischen Schicht getrennt, filtrirt, wenn nöthig nach der Klärung mit Thierkohle und mit Salzsäure übersättigt. Dabei fällt die schwerlösliche Naphtalinsulfoverbindung aus.

β -Naphtalinsulfo-glycin, $C_{10}H_7.SO_2.NH.CH_2.COOH$.

Das Rohproduct fällt aus der alkalischen Lösung beim Ansäuern in der Kälte sofort als krystallinischer Niederschlag aus. Geschieht die Abscheidung in der Wärme, so ist es zuerst ölig, erstarrt aber sehr bald krystallinisch. Die Ausbeute beträgt etwa 85 pCt. der Theorie. Aus heissem Wasser krystallisirt die Substanz in langgestreckten, manchmal zugespitzten Blättern, die meist büschelförmig verwachsen sind und kein Krystallwasser enthalten. Im Capillarrohr sintert sie bei 151° und schmilzt bei 156° (corr. 159°).

Die im Vacuumexsiccator getrocknete Substanz verlor bei 120° kein Wasser.

0.1854 g Sbst.: 0.3703 g CO_2 , 0.0710 g H_2O . — 0.2330 g Sbst.: 10.8 ccm N (20°, 750 mm). — 0.0788 g Sbst.: 0.0696 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_{11}O_4NS$. Ber. C 54.34, H 4.15, N 5.28, S 12.07.
Gef. » 54.47, » 4.25, » 5.23, » 12.13.

Die Verbindung löst sich in 2670 Theilen Wasser von 20°. Von kochendem Wasser verlangt sie ungefähr 90 Theile.

Dagegen ist sie in absolutem Alkohol auch in der Kälte leicht löslich.

Das Kupfersalz ist selbst in heissem Wasser recht schwer löslich, in verdünntem Alkohol erheblich leichter löslich, krystallisirt in sehr feinen, glitzernden Blättchen und besitzt trocken eine blassblaue Farbe.

Der Aethylester entsteht sehr leicht, wenn man die Lösung der Säure mit der 10-fachen Menge absolutem Alkohol ohne Kühlung mit Salzsäuregas sättigt, und scheidet sich beim Eingiessen der alko-

holischen Flüssigkeit in kaltes Wasser als dicker Brei von feinen Nadeln aus. Durch einmaliges Lösen des abgeseugten Productes in Alkohol und Fällen mit Wasser erhält man ein reines Präparat, welches für die Analyse im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wurde.

0.1933 g Sbst.: 0.4042 g CO₂, 0.0922 g H₂O.

C₁₄H₁₅O₄NS. Ber. C 57.33, H 5.12.

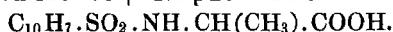
Gef. » 57.03, » 5.30.

Der Ester schmilzt bei 74° (corr.) zu einem Oel, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Er löst sich nicht allein in Alkohol, sondern auch in Aether leicht. Bemerkenswerth ist, dass er auch von verdünnten Alkalien leicht gelöst und durch Säuren wieder ausgefällt wird. In dieser Eigenschaft gleicht er den gewöhnlichen Benzolsulfamidin, welche bekanntlich ebenfalls schwache Säuren sind.

Aehnliche Ester liefern auch die nachfolgenden Naphthalinsulfoderivate, und da diese Producte meist gut krystallisiren und scharfe Schmelzpunkte haben, so wird man sie in manchen Fällen, neben den freien Naphthalinsulfonsäuren, zur Erkennung von Aminosäuren mit Vortheil benutzen können.

Das Naphthalinsulfoglycin wird beim 3-stündigen Erhitzen mit der 10-fachen Menge Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) auf 110° völlig gespalten, und das hierbei zurückgebildete Glykocoll lässt sich auf ziemlich einfache Weise rein gewinnen.

Racemisches β -Naphthalinsulfo-alanin,



Es wird gewonnen aus dem racemischen Alanin und scheidet sich beim Ausfällen in der Kälte zunächst als farbloses Oel ab, welches bald krystallinisch erstarrt. Es krystallisirt in feinen, meist zu eigenthümlichen Aggregaten verwachsenen Nadeln, welche makroskopisch den Papierfasern gleichen. Schmp. 150—151° (corr. 152—153°). Die Löslichkeit in Wasser ist ähnlich wie bei der Glycinverbindung. Beim Trocknen bei 90° verliert die Substanz kein Wasser.

0.1851 g Sbst.: 0.3779 g CO₂, 0.0804 g H₂O.

C₁₃H₁₃O₄NS. Ber. C 55.91, H 4.66.

Gef. » 55.68, » 4.82.

Das Kupfersalz fällt aus heissem Wasser, in welchem es schwer löslich ist, als grünblaue mikrokrystallinische Masse aus.

β -Naphthalinsulfo-*d*-alanin.

Für die Bereitung diente reines *d*-Alanin, welches aus Seidenfibroin gewonnen war. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung fällt die Verbindung als Oel aus, welches viel schwerer krystallisirt als der zuvor beschriebene Racemkörper. In der Regel bedarf es längeren

Stehens bei 0°, um das Oel zum Erstarren zu bringen. Die Krystallisation wird durch Einimpfen eines Kryställchens beschleunigt. Gereinigt wurde die Substanz durch Lösen in heissem Wasser, aus dem sie beim Abkühlen zunächst wieder ölig ausfiel. Sie krystallisirt in sehr feinen, meist büschelförmig verwachsenen Nadelchen. Ausbeute ca. 90 pCt. der Theorie.

Im Capillarröhrchen erhitzt, sintert sie bei 62° und schmilzt bei 78—80° (79—81° corr.). Sie enthält Krystallwasser.

0.2916 g verloren, bei 85° getrocknet, 0.0150 g = 5.14 pCt. (1 Mol. ber. 6.06 pCt.).

Die krystallwasserfreie Substanz sintert von 117° ab und schmilzt bei 122—123°. Leider gab die Analyse, für welche das Präparat bei 85° getrocknet war, keine scharfen Zahlen.

0.1796 g Sbst.: 0.3597 g CO₂, 0.0773 g H₂O. — 0.2065 g Sbst.: 0.4188 g CO₂, 0.0759 g H₂O.

C₁₃H₁₃O₄NS. Ber. C 55.91, H 4.66,
Gef. » 54.62, 55.31, » 4.77, 4.08.

Wir haben uns vergeblich bemüht, die Ursache dieser Abweichung zu ermitteln.

Bessere Resultate ergab der Aethylester, welcher ebenso dargestellt wurde, wie es zuvor beim Glycylderivat beschrieben ist. Er bildet, wie dieses, lange, farblose Nadeln und hat eine ähnliche Löslichkeit. Er enthält ebenso wie die freie Säure Krystallwasser und schmilzt im wasserhaltigen Zustand gegen 78°. Wird die geschmolzene Masse einige Stunden auf 90° gehalten, so entweicht alles Wasser; beim Erkalten krystallisirt sie wieder vollständig und schmilzt dann wieder scharf bei 90.5° (corr.). Das so getrocknete Präparat gab folgende Zahlen:

0.1923 g Sbst.: 0.4153 g CO₂, 0.0985 g H₂O.

C₁₅H₁₇O₄SN. Ber. C 58.63, H 5.54.
Gef. » 58.89, » 5.69.

Racemisches β-Naphtalinsulfo-leucin.

C₁₀H₇.SO₂.NH.CH(C₄H₉).COOH.

Das aus der alkalischen Lösung beim Ansäuern ausfallende Oel krystallisirt ziemlich rasch, und beim Umlösen aus heissem verdünntem Alkohol erhält man farblose, glänzende Blättchen, welche bei 145—146° (corr.) schmelzen. Die Verbindung ist in Alkohol und Aether sehr leicht löslich, von heissem Wasser verlangt sie ungefähr 500 Theile. Sie ist krystallwasserfrei und hat die Zusammensetzung:

0.1004 g Sbst.: 0.2210 g CO₂, 0.0550 H₂O.

C₁₆H₁₉O₄NS. Ber. C 59.81, H 5.92.
Gef. » 60.03, » 6.08.

Optisch actives β -Naphthalinsulfo-leucin.

Zur Bereitung diente *l*-Leucin aus Horn, welches, in 20-procentiger Salzsäure gelöst, die spec. Drehung $[\alpha]_D^{20} = +17.1^\circ$ zeigte. Das Rohproduct fiel beim Ansäuern der alkalischen Lösung als farbloses Oel aus, welches erst nach zwei Tagen fest wurde. Es wurde aus der 120-fachen Menge 20-procentigen Alkohols umkrystallisirt. Die Ausbeute betrug 74 pCt. der Theorie. Die Verbindung krystallisirt in langen, sehr dünnen, spiessartigen Prismen. Im Capillarrohr erhitzt, sintert sie bei 60° und ist bei 67° (corr. 68°) völlig zu einem farblosen Oel geschmolzen. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich, sehr schwer in Wasser. Von kochendem Wasser verlangt sie ungefähr 400 Theile.

Die Krystalle enthalten ein Mol. Wasser, welches bei 85° entweicht.

0.1190 g Sbst.: 0.0066 g H_2O .

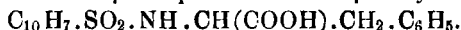
Ber. H_2O 5.40. Gef. H_2O 5.54.

Zur Analyse diente die im Vacuumexsiccator bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Substanz.

0.1984 g Sbst.: 0.4123 g CO_2 , 0.1094 g H_2O .

$C_{16}H_{19}O_4NS + H_2O$. Ber. C 56.63, H 6.19.

Gef. » 56.87, » 6.12.

Racemisches β -Naphthalinsulfo-phenylalanin,

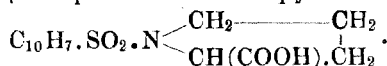
Das aus der alkalischen Lösung beim Ansäuern ausfallende Oel krystallisirt erst nach längerem Stehen. Durch Umlösen aus heissem, sehr verdünntem Alkohol erhält man die Substanz beim Erkalten sofort krystallinisch als weisse, asbestartige Masse, die unter dem Mikroskop als feine Nadeln erscheint. Aus Wasser krystallisirt sie in winzigen Nadelchen, die sich zu kugelförmigen Aggregaten zusammenschlagern. Schmp. $141-142^\circ$ ($143-144^\circ$ corr.). Sie löst sich in ungefähr 500 Theilen kochendem Wasser, dagegen leicht in Alkohol und Aether.

Sie ist krystallwasserfrei und wurde zur Analyse bei 90° getrocknet.

0.1807 g Sbst.: 0.4243 g CO_2 , 0.0779 g H_2O .

$C_{19}H_{17}O_4SN$. Ber. C 64.23, H 4.79.

Gef. » 64.04, » 4.79.

Optisch active β -Naphthalinsulfo- α -pyrrolidincarbonsäure,

Zur Bereitung diente active α -Pyrrolidincarbonsäure aus Casein. Beim Ansäuern fällt die Verbindung aus der alkalischen Lösung als

weisses Oel aus, das schnell fest wird. Ausbeute 84 pCt. der Theorie. Sie krystallisirt aus heissem, verdünntem Alkohol wie aus Wasser in äusserst dünnen, oft centimeterlangen Blättchen, welche ein Molekül Krystallwasser enthalten. Im Capillarrohr sintert sie deshalb schon bei 80° und schmilzt bei 132° (corr. 133.7°); die bei 90° getrocknete Substanz schmilzt, ohne sich vorher zu verändern, bei 136° (corr. 138°).

In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, von kochendem verlangt sie ungefähr 130 Theile. In Alkohol ist sie leicht löslich, schwerer in Aether.

0.1776 g Sbst. bei 90° : 0.0098 g H_2O .

Ber. H_2O 5.57. Gef. H_2O 5.52.

Die so getrocknete Substanz diente zur Analyse.

0.1518 g Sbst.: 0.3299 g CO_2 , 0.0704 g H_2O .

$C_{15}H_{15}O_4NS$. Ber. C 59.01, H 4.91.

Gef. » 59.26, » 5.15.

β -Naphthalinsulfo-serin, $C_{10}H_7.SO_2.NH.CH(CH_2.OH).COOH$.

Das Rohproduct wird aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure als weisse, amorphe Masse gefällt. Löst man es wieder in sehr verdünnter Natronlauge und übersättigt mit Salzsäure, so entsteht anfangs nur eine Trübung, aber nach kurzer Zeit scheiden sich flache, verbogene und häufig mit einander zu knolligen Krystallaggregaten verwachsene Nadeln aus. Beim weiteren Umkrystallisiren derselben aus Wasser erhält man je nach den Bedingungen ein krystallwasserhaltiges oder ein krystallwasserfreies Präparat. Das Letztere bildet sich, wie es scheint, am leichtesten beim raschen Abkühlen einer concentrirten Lösung, aber wie leicht begreiflich, hat man es nicht sicher in der Hand, diese Form ausschliesslich zu gewinnen. Der Wassergehalt der anderen Form scheint drei Molekülen zu entsprechen, aber die quantitativen Bestimmungen haben auch hier keine ganz scharfen Werthe ergeben. Das Wasser entweicht beim Trocknen im Vacuum bei 80° . Am bequemsten erhält man die krystallwasserfreie Verbindung aus heissem Alkohol, aus dem sie in winzigen Nadelchen krystallisirt.

0.2015 g Sbst.: 0.3913 g CO_2 , 0.0829 g H_2O . — 0.3302 g Sbst.: 13.8 ccm N (20° , 761 mm).

$C_{13}H_{13}O_5NS$. Ber. C 52.88, H 4.41, N 4.74.

Gef. » 52.96, » 4.57, » 4.78.

Die trockne Verbindung schmilzt bei 210° (214° corr.) zu einem farblosen Oel. Sie löst sich in ungefähr 70—80 Theilen kochenden Wassers. Von absolutem Alkohol braucht sie dagegen noch nicht den zehnten Theil, und beim Abkühlen krystallisirt sie zum grössten

Theil aus. In Aether ist sie ziemlich schwer löslich. Durch die geringe Löslichkeit in kaltem Alkohol unterscheidet sich diese Verbindung in vortheilhafter Weise von den entsprechenden Derivaten der gewöhnlichen Aminosäuren und lässt sich höchst wahrscheinlich von ihnen dadurch trennen. In Folge der geringen Löslichkeit in Wasser scheint sie auch für die Isolirung des Serins recht brauchbar zu sein, und wir werden versuchen, sie für den Nachweis dieser Oxy-amino-säure unter den Spaltungsproducten der Proteine zu verwerthen.

β -Naphthalinsulfo-oxy- α -pyrrolidincarbonsäure.

Zur Herstellung diente Oxypyrrolidincarbonsäure aus Leim¹⁾. In gewöhnlicher Weise dargestellt, fällt die Verbindung zunächst als Oel aus, das bald krystallinisch erstarrt und aus heissem Wasser umkrystallisirt wird. Ausbeute fast quantitativ. Sie krystallisirt aus Wasser in äusserst dünnen, manchmal langgestreckten Blättchen, beim freiwilligen Verdunsten einer concentrirten, alkoholischen Lösung in dendritisch verwachsenen, langen, dünnen Blättern. Im Capillarrohr erhitzt, sintert sie bei 86° und schmilzt von 90—91° (corr. 91—92°) zu einem hellbraunen Oel.

Die Substanz ist schwer löslich in kaltem Wasser, von kochendem verlangt sie dagegen nur ungefähr 25 Theile. In Alkohol ist sie sehr leicht löslich, ziemlich leicht auch in Aether.

Sie enthält 1 Mol. Krystallwasser, welches bei 85° entweicht.

0.1823 g Sbst.: 0.0096 g H₂O.

Ber. H₂O 5.31. Gef. H₂O 5.26.

Zur Analyse diente die im Vacuumexsiccator bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete krystallwasserhaltige Substanz.

0.1031 g Sbst.: 0.2010 g CO₂, 0.0468 g H₂O.

C₁₅H₁₅O₅NS + H₂O. Ber. C 53.09, H 5.01.

Gef. » 53.17, » 5.04.

β -Naphthalinsulfo-galaheptosaminsäure,
C₁₀H₇.SO₂.NH.CH(COOH).[CH.OH]₄.CH₂.OH.

Die bisher unbekannte Galaheptosaminsäure entsteht aus der Galactose durch Anlagerung von Cyanammonium und wird in der nachfolgenden Abhandlung beschrieben. Für ihre Combination mit dem Naphthalinsulfochlorid gilt das früher Gesagte. Die alkalische Lösung wird beim Ansäuern zunächst nur trübe, scheidet aber nach kurzer Zeit Krystalle ab. Die Ausbeute betrug 50 pCt. der Theorie. Da das Rohproduct etwas unveränderte Galaheptosaminsäure enthält, so krystallisirt man mehrmals aus heisser, sehr verdünnter Salzsäure. Das bei 100° getrocknete Präparat ergab folgende Zahlen.

¹⁾ E. Fischer, diese Berichte 35, 2660 [1902].

0.1872 g Sbst.: 0.3391 g CO₂, 0.0860 g H₂O.

C₁₇H₂₁O₉NS. Ber. C 49.16, H 5.06.

Gef. » 49.40, » 5.10.

Die Substanz schmilzt gegen 198° (corr. 201°) unter Zersetzung. Sie krystallisirt in feinen, meist zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln. Sie ist in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslich. Von Alkohol und Aether wird sie schwer aufgenommen.

β-Naphtalinsulfo-glycylglycin,
C₁₀H₇.SO₂.NH.CH₂.CO.NH.CH₂.COOH.

Zur Darstellung diente salzsaures Glycylglycin, dessen Säure zunächst durch die genaue Menge Alkali neutralisirt wurde. Im Uebrigen wurde die Behandlung mit Naphtalinsulfochlorid und Alkali ebenso wie in den anderen Fällen ausgeführt. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung entstand dann zuerst eine ölige Fällung, die nach Abkühlen auf 0° bald in einen Brei von Krystallen verwandelt wurde. Die Ausbeute betrug 70 pCt. der Theorie. Das Product wird entweder aus heissem Wasser oder aus Alkohol umkrystallisirt. Die aus Wasser gewonnenen Krystalle enthalten 1 Mol. Wasser, welches bei 100° entweicht.

0.8420 g Sbst.: 0.0430 g H₂O.

Ber. H₂O 5.29. Gef. H₂O 5.11.

Die getrocknete Substanz schmilzt bei 178—180° (corr. 180—182°).

0.1933 g Sbst.: 0.3693 g CO₂, 0.0791 g H₂O. — 0.1940 g Sbst.: 14.4 ccm N (18°, 752 mm).

C₁₄H₁₄O₅N₂S. Ber. C 52.17, H 4.35, N 8.69.

Gef. » 52.10, » 4.54, » 8.48.

Sie löst sich bei 20° in 1545 Theilen Wasser. Von kochendem Wasser verlangt sie ungefähr 45 Theile. In 10 Theilen kochendem Alkohol löst sie sich und lässt sich daraus ohne grosse Verluste umkrystallisiren. Aus Wasser krystallisirt sie entweder in sehr feinen, mikroskopischen, dünnen Blättchen oder häufiger in kugelförmig verwachsenen Nadelchen, und aus Alkohol beim schnellen Abkühlen in kleinen Prismen oder in grösseren, meist zusammengelagerten und häufig sechsseitigen Blättchen, welche kein Krystallwasser enthalten. Nach längerem Stehen oder beim langsamen Erkalten einer 5—10-procentigen, alkoholischen Lösung bilden sich ausschliesslich Prismen, die oft mehrere Millimeter lang sind. Das Kupfersalz, welches beim Kochen der wässrigen Lösung mit gefällttem Kupferoxyd leicht entsteht, ist recht schwer löslich und scheidet sich beim Erkalten als hellblaue, mikrokrystallinische Masse ab, welche meist aus kugelförmigen Aggregaten von äusserst kleinen, mikroskopischen Nadeln

oder Prismen besteht. Das Salz enthält in der Regel Krystallwasser (scheinbar 1 Mol.), welches im Vacuum bei 80° weggeht. Der Kupfergehalt des getrockneten Salzes entsprach der Formel



0.1398 g Subst.: 0.0031 g H₂O.

Ber. H₂O 2.48. Gef. H₂O 2.22.

0.1367 g Subst.: 0.0155 g CuO.

Ber. Cu 9.01. Gef. Cu 9.07.

623. Emil Fischer und Hermann Leuchs: Synthese des Serins, der *l*-Glucosaminsäure und anderer Oxyaminosäuren¹⁾.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 28. October 1902.)

Obschon das im Jahre 1865 von Cramer²⁾ unter den Spaltungsproducten des Seidenleims entdeckte Serin als die erste und einfachste Oxyaminosäure der aliphatischen Reihe sowohl in chemischer wie in physiologischer Hinsicht ein erhöhtes Interesse bietet, ist doch bisher sein Studium so lückenhaft geblieben, dass selbst über die Structur noch Zweifel bestehen. Zwar weiss man aus der schon vom Entdecker beobachteten Umwandlung in Glycerinsäure, dass es eine Aminomilchsäure sein muss, aber die Stellung der Aminogruppe blieb unbestimmt. In manchen Lehrbüchern findet man es allerdings als α -Amino- β -oxypropionsäure angeführt; allein der einzige Grund, der für diese Auffassung geltend gemacht werden kann, ist die Verschiedenheit des Serins vom sogenannten Isoserin.

Dieses wurde zuerst von Melikow³⁾ aus α -Chlormilchsäureester und später von Erlenmeyer⁴⁾ aus β -Chlormilchsäure, sowie von beiden Forschern⁵⁾ aus Glycidsäure dargestellt, die wahrscheinlich auch bei der Verwendung der Chlormilchsäuren als Zwischenproduct entsteht. Obgleich beide Autoren zu der Ansicht neigen, dass beim Isoserin die Aminogruppe sich in der β -Stellung befinde, so fehlt doch dafür der directe Beweis. Denn die Annahme Melikow's, dass die

¹⁾ Diese Mittheilung ist eine Erweiterung der Abhandlung über Serin und Isoserin, welche wir am 30. Januar d. J. der Berliner Akademie der Wissenschaften vorlegten. Siehe Sitzungsberichte 1902, 78. Vergl. auch Chem. Centralblatt 1902, I, 762.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. 96, 76.

³⁾ Diese Berichte 12, 2227 [1879]. ⁴⁾ Diese Berichte 13, 1077 [1880].

⁵⁾ Diese Berichte 13, 958, 1260 [1880].