

Gegen das Vorhandensein von Serin in der Mutterlauge spricht auch das Fehlen eines süssen Geschmacks, wiewohl selbstverständlich diesem Argument keine grosse Bedeutung beizumessen ist, da der Geschmack einer beigemengten Substanz den des Serins verdecken konnte.

Auf Glycerinsäure wurde in den Mutterlaugen bisher ebenfalls ohne Erfolg gefahndet.

57. C. Neuberg und M. Silbermann: Untersuchungen in der Glycerinsäurereihe. I. Ueber *d*- und *l*-Glycerinsäure.

(Aus dem chemischen Laboratorium des Pathologischen Instituts der Universität Berlin.)

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Neuberg.]

Während von dem niedrigsten Zucker mit asymmetrischem Kohlenstoffatom, vom Glycerinaldehyd, bisher die optisch-activen Componenten nicht erhalten sind, kennt man die von diesen derivirenden optisch-activen Formen der Glycerinsäure bereits längere Zeit. Dieselben sind bisher nur mittels biologischer Methoden, durch Pilzgährung, aus dem gewöhnlichen, racemischen Product dargestellt; zuerst beschrieb Lewkowitsch¹⁾ die *l*-Glycerinsäure, welche durch Vegetation von *Penicillium glaucum* auf Lösungen von *r*-Glycerinsäure entsteht, dann Frankland und Frew²⁾ die *d*-Säure, die in analoger Weise durch den *Bacillus äthaceticus* erzeugt wird. Nur die Letztere ist eingehend untersucht, sie hat Frankland und seinen Mitarbeitern zur Darstellung einer grossen Reihe von Derivaten gedient³⁾. Die Erfahrungen der letzten Jahre haben jedoch gezeigt, dass die Bereitung optisch-activer Formen mit Hülfe der biologischen Verfahren vielfach keine Garantie für die Reinheit der betreffenden Substanzen, insbesondere nicht für völlige Freiheit vom Racemkörper, bietet.

Die Angaben von Lewkowitsch für die *l*-Säure entziehen sich der Controlle, da dieser Autor keine Daten über die Grösse des Drehungsvermögens mitgeteilt hat; Frankland und Frew (l. c.) haben für die spezifische Drehung von *d*-Glycerinsäure den Werth

$$[\alpha]_D = +2^{\circ} 14'$$

angegeben.

Bei Versuchen über die Einwirkung von Kalk auf *d*-Glucuronsäure, über die demnächst in der Zeitschrift für physiologische Chemie berichtet wird, haben C. Neuberg und W. Neimann

¹⁾ Diese Berichte 16, 2720 [1883]. ²⁾ Chem. Soc. 59, 96 [1891].

³⁾ Chem. Soc. 63, 65, 69 etc.

neben anderen Producten optisch-active Glycerinsäure erhalten, deren Baryumsalz eine spezifische Drehung von $+17.1^{\circ}$ aufwies. Für das entsprechende Salz der *d*-Säure gaben Frankland und Appleyard¹⁾ nur $[\alpha]_D = -10.01^{\circ}$ an. Da die analytischen Daten keinen Zweifel an der Reinheit der stärker drehenden, aus *d*-Glucuronsäure erhaltenen Verbindung lassen, haben wir versucht, durch Darstellung von optisch-activer Glycerinsäure auf rein chemischem Wege den bestehenden Widerspruch aufzuklären.

Die Spaltung der inactiven Glycerinsäure gelingt leicht nach der Alkaloïdmethode.

225 g Brucin werden in der gerade nöthigen Menge heissem Alkohol gelöst und mit 50 g Glycerinsäure versetzt. Nach einigem Stehen schied sich in der Kälte glycerinsaures Brucin aus, das abgesaugt und noch viermal aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Diese Verbindung wurde in Wasser gelöst und mit Barytwasser in geringem Ueberschuss versetzt. Nach 24-stündigem Stehen wurde das ausgeschiedene Brucin durch Absaugen, der in Lösung befindliche Antheil durch mehrfaches Ausschütteln mit Chloroform entfernt, und Kohlensäure bis zur Sättigung eingeleitet. Die eingeengte Flüssigkeit wurde dann zur Abscheidung gelösten Baryumcarbonats zum Sieden erhitzt, filtrirt und auf ein kleines Volumen verdampft. Beim Versetzen mit Alkohol fiel das glycerinsäure Baryum in festen weissen Krystallen aus, die abgesaugt und aus wässriger Lösung durch Alkohol wieder zur Abscheidung gebracht wurden.

Die Analyse der im Vacuum über Phosphorsäureanhydrid und dann bei 100° zur Gewichtsconstanz getrockneten Substanz ergab:

0.1683 g Sbst.: 0.1287 g CO_2 und 0.0455 g H_2O . — 0.1442 g Sbst.: 0.0973 g BaSO_4 .

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8\text{Ba}$. Ber. C 20.75, H 2.89, Ba 39.48.

Gef. » 20.87, » 2.98, » 39.52.

Bei der Drehungsbestimmung wurde gefunden für eine Lösung, die in 10.0 ccm 0.7704 g enthielt:

$$[\alpha]_D = -17.38^{\circ}$$

$$(\alpha = -1.34^{\circ}, l = 1).$$

Da das aus Glucuronsäure dargestellte glycerinsäure Baryum unter gleichen Bedingungen ein zwar entgegengesetztes, aber ebenso grosses Drehungsvermögen ($[\alpha]_D = +17.1^{\circ}$) aufweist, ist an der Reinheit der Verbindung nicht zu zweifeln.

Die Mutterlauge von jener als *d*-glycerinsaures²⁾ Brucin zu bezeichnenden Verbindung schied beim Stehen noch eine kleine Portion

¹⁾ Chem. Soc. 63, 298 [1893].

²⁾ Die aus dem reinen linksdrehenden Baryumsalz in Freiheit gesetzte Glycerinsäure ist rechtsdrehend.

unreineren Salzes aus. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit ergab beim Einengen eine Fraction, die in das Baryumsalz verwandelt, in 10-proc. Lösung nur noch ca. -0.5° drehte. Durch fortgesetzte fractionirte Krystallisation haben wir eine *l*-Glycerinsäure erhalten, deren Baryumsalz im höchsten Falle

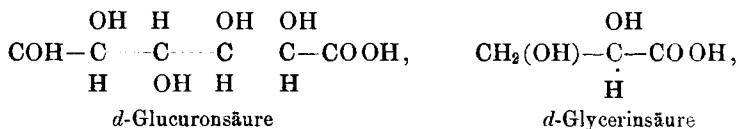
$$[\alpha]_D = +8.75^{\circ}$$

$$(\alpha = 1.20^{\circ}, l = 1, c = 13.71)$$

zeigte.

Von einer weiteren Reinigung haben wir abgesehen, da sie für den vorliegenden Zweck nicht in Betracht kam.

Die Bildung der *d*-Glycerinsäure aus *d*-Glucuronsäure unter der Einwirkung von Kalk gestattet bei der Complicirtheit der Reaction keinen Schluss, ob zwischen beiden Verbindungen hinsichtlich der Configuration eine Beziehung im Sinne der Formelu:



besteht; wir sind damit beschäftigt, einen solchen Zusammenhang auf einem Wege herzustellen, der secundäre Umlagerungen im Molekül ausschliesst.

58. C. Neuberg und M. Silbermann: Untersuchungen in der Glycerinsäurereihe. II. Die Verwandlung von Diaminopropionsäure in Isoserin.

[Aus dem chem. Laboratorium des Patholog. Instituts der Universität Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Neuberg.)

Die optisch-activen Formen der Glycerinsäure, $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{COOH}$, beanspruchen nicht nur als Muttersubstanzen von *d*- und *l*-Glycerinaldehyd Interesse, sondern auch wegen ihrer nahen Beziehung zu einer ganzen Reihe von physiologisch wichtigen Substanzen, wie Protein-Cystein, $\text{CH}_2(\text{SH})\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{COOH}$, Steincystein, $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}(\text{SH})\cdot\text{COOH}$, Serin, $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{COOH}$, Alanin, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{COOH}$ und Milchsäure, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{COOH}$. Im Hinblick auf die Frage der physiologischen Zuckerbildung aus Eiweiss, die durch die Erkenntniss in ein neues Stadium getreten ist, dass nicht die Glucosamincomponente der Proteinstoffe, sondern die Aminosäuren hierfür in erster Linie in Betracht kommen, hat die Herstellung