

pentachlorid und Holzgeist wird sie in den bei 130° schmelzenden Dimethylester<sup>1)</sup> umgewandelt.

0.1405 g Sbst.: 0.3170 g CO<sub>2</sub>, 0.0751 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 61.22, H 6.12.

Gef. » 61.53, » 5.98.

Dass die *A*-2.5 Dihydroterephthalsäure das primäre Reductionsproduct ist, geht auch daraus hervor, dass man bei der elektrolytischen Reduction des Terephthalsäuredimethylesters in annähernd quantitativer Ausbeute den *A*-2.5-Dihydroterephthalsäure-dimethylester<sup>2)</sup> vom Schmp. 77° erhält.

#### Reduction von $\alpha$ -ungesättigten Säuren.

Einige  $\alpha$ -ungesättigte Carbonsäuren, wie z. B. die Zimmtsäure und die Dibenzal-propionsäure, habe ich unter den gewohnten Bedingungen in mineralsaurer Lösung an Bleikathoden reducirt, um dabei festzustellen, ob nicht geringe Mengen von Alkoholen entstehen; es hat sich gezeigt, dass dies nicht der Fall ist, sondern sich ausschliesslich die um zwei Wasserstoffatome reicheren Carbonsäuren bilden: aus Zimmtsäure: Hydrozimmtsäure (Schmp. 48°) und aus Dibenzalpropionsäure die  $\alpha$ -Benzyl-phenyl-*i*-crotonsäure (Schmp. 125°).

#### 476. Emil Fischer und Walter A. Jacobs: Spaltung des racemischen Serins in die optisch-activen Componenten.

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

(Eingegangen am 13. August 1906.)

Die einfachste, in den Proteinen gefundene Oxyaminosäure, das Serin, kennt man bisher nur in der racemischen Form. Da sie aber ursprünglich in den Proteinen wahrscheinlich optisch-activ vorhanden ist, worauf früher schon hingewiesen wurde<sup>3)</sup>, so haben wir uns bemüht, den Racemkörper in die beiden activen Componenten zu zerlegen.

Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen mit der Formyl und Benzoyl-Verbindung, die in Wasser zu leicht löslich sind, ist die Spaltung verhältnissmässig leicht mit der *p*-Nitrobenzoyl-Verbindung gelungen. Aus dieser lassen sich mittels des Chinin- und Brucin-Salzes die activen Formen völlig rein gewinnen, und die spätere Ab-

<sup>1)</sup> Baeyer, Ann. d. Chem. 245, 145 [1888].

<sup>2)</sup> Baeyer, Ann. d. Chem. 251, 296 [1889].

<sup>3)</sup> E. Fischer, diese Berichte 39, 597 [1906].

spaltung der Nitrobenzoyl-Gruppe bietet auch keine Schwierigkeiten. Wir glauben so die beiden activen Serine im reinen Zustand gewonnen zu haben, und unterscheiden sie, wie die anderen Aminosäuren, nach dem Drehungsvermögen der wässrigen Lösung als *d*- und *l*-Verbindung.

Das *l*-Serin ist die natürliche, in den Proteinen vorkommende Form, wofür wir folgenden Beweis liefern können.

Anhlich dem racemischen Serin lässt sich das *l*-Serin mit Hilfe des Esters sehr leicht in sein Anhydrid verwandeln, das schön krystallisiert und starkes Rotationsvermögen besitzt. Diese Substanz hat sich nun als identisch erwiesen mit einem Product, welches bei einer anderen Untersuchung über die Hydrolyse des Seidenfibroïns isolirt wurde und nach seiner Entstehung unzweifelhaft ein Derivat des in der Seide enthaltenen natürlichen Serins ist.

Die Beziehungen der beiden Serine zu den activen Alaninen hoffen wir durch Reduction mit Jodwasserstoff feststellen zu können.

#### *p*-Nitrobenzoyl-*dl*-serin.

32 g racemisches Serin, das nach einem im hiesigen Institut von den HHrn. Leuchs und Geiger ausgearbeiteten Verfahren dargestellt war, wurden in 300 ccm *n*-Kalilauge (1 Mol.) gelöst, dann in Eiswasser gekühlt und hierzu unter kräftigem Schütteln und dauernder Kühlung im Laufe von 1½ Stunden in etwa 20 Portionen abwechselnd 480 ccm 5-fachnorm. Kalilauge und 160 g *p*-Nitrobenzoylchlorid (ungefähr 3 Mol.), die in 160 ccm Benzol gelöst waren, zugegeben. Die Menge des Chlorids und des Alkalis muss so gross wie angegeben genommen werden, um eine befriedigende Ausbeute zu erhalten. Während der Operation kann sich ein Niederschlag von *p*-nitrobenzoesäurem Alkali bilden, der aber durch Zusatz von Wasser in Lösung geht. Zum Schluss wurde die Benzolschicht mechanisch abgetrennt und die wässrige Lösung mit 200 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1.19 übersättigt. Dabei fiel ein dicker Niederschlag aus, der zum grösseren Theil aus *p*-Nitrobenzoesäure und zum anderen Theil aus Nitrobenzoylserin bestand.

Er wurde nach mehrstündigem Stehen bei 0° auf der Nutsche abgesaugt und mit eiskaltem Wasser gewaschen. Zur Trennung des Serinderivats benutzten wir seine grössere Löslichkeit in heissem Wasser und seine geringere Löslichkeit in Aether. Zu dem Zweck wurde der gesammte Niederschlag mit 1 Liter Wasser unter tüchtigem Umschütteln ausgekocht, rasch abgenutscht und das Auskochen mit der gleichen Menge Wasser wiederholt. Aus den vereinigten heissen Filtraten schied sich beim Abkühlen zuletzt in Eiswasser ziemlich langsam in reichlicher Menge eine Krystallmasse ab, die relativ wenig *p*-Nitrobenzoesäure enthielt. Die wässrige Mutterlauge gab nach starkem Einengen unter geringem Druck eine zweite, aber viel kleinere Krystallisation. Die Krystallmasse wurde bei 100° getrocknet und wiederholt mit Aether ausgekocht, bis alle *p*-Nitrobenzoesäure entfernt war. Man kann dies leicht erkennen, weil das Nitrobenzoylserin im reinen Zustand durch Aether kaum mehr gelöst wird; dagegen ist es in nicht unerheblicher Menge

in Aether löslich bei Gegenwart von viel Nitrobenzoësäure; das ist der Grund, weshalb man diese am besten erst grösstentheils durch die oben angegebene Methode mit heissem Wasser entfernt. Zum Schluss wurde das Nitrobenzoylserin aus der 20-fachen Menge kochendem Wasser umkrystallisirt. Die Ausbeute an diesem reinen Präparat betrug 53 g, was ungefähr 68 pCt. der Theorie entspricht.

Für die Analyse wurde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.  
 0.2071 g Sbst.: 0.3591 g CO<sub>2</sub>. — 0.199 g Sbst.: 18.4 ccm N (17°, 765 mm).  
 C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 47.24, N 11.02.  
 Gef. » 47.30, » 10.80.

Aus Wasser krystallisirt die Verbindung in hellgelben, kleinen dünnen Nadeln; beim raschen Erhitzen fängt sie schon bei 184° (corr.) an zu sintern, und bei 206—207° (corr.) schmilzt sie unter Gasentwicklung zu einer braunen Flüssigkeit.

In kaltem Wasser ist sie recht schwer löslich, (300—400 Theile), von kochendem genügt aber weniger als die 20-fache Menge. Aus heissem Essigester, worin sie ebenfalls ziemlich schwer löslich ist, krystallisirt sie langsam in mikroskopischen Platten, die meist sechseckig sind. In kaltem Alkohol und kaltem Eisessig ist sie auch ziemlich schwer löslich, dagegen wird sie in der Hitze besonders von Eisessig leicht aufgenommen. Dasselbe gilt von Methylalkohol; in Aether und Petroläther ist sie fast unlöslich. Die heisse, wässrige Lösung nimmt reichliche Mengen von Kupferoxyd auf, und beim Erkalten des Filtrats scheidet sich das Kupfersalz in mikroskopisch kleinen, hellblauen Plättchen aus.

#### Spaltung des *p*-Nitrobenzoyl-*d*-serin

Für die Abscheidung des *d*-Serin-Derivates ist das Chininsalz am besten geeignet.

Für seine Bereitung löst man 45 g Racemkörper und 57.5 g trocknes Chinin in 2 Litern Alkohol von 50 pCt. durch Erhitzen auf dem Wasserbade. Aus der schwachgelben Lösung, die wenn nöthig filtrirt ist, scheidet sich beim Abkühlen das Chininsalz der *d*-Verbindung in farblosen, meist strahlenförmig vereinigten Nadeln ab. Man lässt es mehrere Stunden bei 0° stehen, filtrirt dann den Krystallbrei auf der Nutsche und wäscht mit kaltem, 50-procentigem Alkohol. Die Ausbeute an diesem Salz beträgt nach dem Trocknen im Vacuum ungefähr 55 g. Um es ganz frei von dem Isomeren zu erhalten, genügt zweimalige Krystallisation, jedesmal aus 450 ccm 50-procentigem Alkohol. Die Ausbeute an dem schliesslich erhaltenen reinen Präparat betrug 90 pCt. der Theorie.

#### *p*-Nitrobenzoyl-*d*-serin.

42 g des Chininsalzes werden in 400 ccm verdünntem Alkohol von 50 pCt. warm gelöst, mit 73.5 ccm *n*-Natronlauge versetzt und sofort abgekühlt, wobei das Chinin als ölige Masse ausfällt. Nachdem die Mischung 1/2 Stunde in

Eis gestanden hat, decantirt man vom harzigen Niederschlag und verdampft die Flüssigkeit unter 15–20 mm Druck, um allen Alkohol zu entfernen. Der Rückstand wird mit ungefähr 150 ccm Wasser durchgeschüttelt, von dem ungelösten Chinin abfiltrirt und mit 15 ccm 5-fachnorm. Salzsäure übersättigt. Dabei fällt das Nitrobenzoyl-*d*-serin als dicker Krystallbrei aus. Nach  $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen in Eiswasser filtrirt man auf der Nutsche und wäscht mit kaltem Wasser. Zur völligen Reinigung genügt einmaliges Umkrystallisiren aus der 10-fachen Menge heissem Wasser, doch ist dies für die Gewinnung des *d*-Serins selbst nicht nothwendig. Die Ausbeute an Rohproduct ist fast quantitativ.

Für die Analyse diene ein umgelöstes und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknetes Präparat.

0.1134 g Sbst.: 0.1962 g CO<sub>2</sub>, 0.0432 g H<sub>2</sub>O. — 0.1396 g Sbst.: 13.8 ccm N (21.5°, 761 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 47.24, H 3.97, N 11.02.

Gef. » 47.19, » 4.23, » 11.24.

Das *p*-Nitrobenzoyl-*d*-serin krystallisirt aus Wasser in glänzenden, schwachgelben Plättchen, welche unter dem Mikroskop rechtwinklig und häufig als gezahnte Aggregate erscheinen. In den meisten Lösungsmitteln ist es leichter löslich als der Racemkörper. Im Capillarrohr rasch erhitzt, sintert es bei 171° (corr), und bei 186° (189.5° corr.) schmilzt es unter Zersetzung.

Für die optische Untersuchung diene eine wässrig-alkalische Lösung. 0.9835 g in 4 ccm *n*-Natronlauge (etwas mehr als 1 Mol.) und ungefähr 5 ccm Wasser gelöst; Gesamtgewicht der Lösung 9.8940, spec. Gew. 1.0483, Drehung bei 20° und Natriumlicht im 2 dem-Rohr 9.16° nach links.

Mithin  $[\alpha]_D^{20} = -43.74^\circ (\approx 0.1^\circ)$ .

Mehrere Bestimmungen von anderen Präparaten ergaben fast den gleichen Werth. Das Drehungsvermögen der alkalischen Lösung hatte nach 2-tägigen Liegen bei Zimmertemperatur um 0.3° abgenommen. Ob das auf einer partiellen Hydrolyse oder Racemisation beruht, können wir nicht sagen.

#### *d*-Serin.

Die Hydrolyse der Nitrobenzoylverbindung geht verhältnissmässig rasch von statten. Sie kann z. B. mit 8-proc. Salzsäure in 2–3 Stunden ausgeführt werden. Bequemer aber ist die Verwendung von Bromwasserstoff, weil dadurch die spätere Isolirung des Serins erleichtert wird.

20 g werden mit 250 ccm 16-proc. Bromwasserstoffsäure am Rückflusskühler  $2\frac{1}{2}$ –3 Stunden gekocht. Nach etwa  $\frac{3}{4}$  Stunden beginnt in der gelben Lösung die Krystallisation von *p*-Nitrobenzoësäure. Da hierdurch starkes Stossen der Flüssigkeit verursacht wird, so ist es rathsam, sobald eine grössere Menge des Niederschlages entstanden ist, ihn durch rasches Filtriren der heissen Flüssigkeit zu beseitigen. Zum Schluss lässt man die Lösung in Eis

abkühlen, filtrirt und verdampft bei 12–15 mm Druck bis zum Syrup. Beim Abkühlen erstarrt der Rückstand krystallinisch. Die radialartig gruppirten Nadeln sind bromwasserstoffsäures *d*-Serin. Man löst sie in etwa 150 ccm gewöhnlichem Alkohol von 96 pCt. unter Erwärmen und fügt concentrirtes, wässriges Ammoniak in geringem Ueberschuss bis zur bleibenden, alkalischen Reaction zu. Dadurch wird das *d*-Serin sofort gefällt, anfangs als farbloses Oel, das aber beim Abkühlen und Reiben mit einem Glasstab bald völlig krystallisirt. Nach 24-stündigem Stehen im Eisschrank wird die Masse filtrirt und erst mit gewöhnlichem Alkohol, später mit Aether gewaschen. Die Ausbeute beträgt 85 pCt. der Theorie, und das Product ist nahezu rein. Zur völligen Reinigung löst man in der 5-fachen Menge kalten Wassers, verdünnt das Filtrat mit Wasser auf das 6-fache Volumen, entfärbt in der Wärme mit wenig Thierkohle, verdampft das Filtrat unter geringem Druck auf ein kleines Volumen und fällt mit überschüssigem, absolutem Alkohol und zuletzt mit Aether. Das *d*-Serin scheidet sich als weisse Krystallmasse ab, die aus mikroskopischen Nadelchen oder sehr dünnen Prismen besteht. Es wird abgesaugt, mit Alkohol und schliesslich mit Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet. Die Verluste beim Umlösen sind sehr gering.

Für die Analyse und die optischen Bestimmungen wurden 4.5 g dieses Präparates nochmals in 8 ccm Wasser gelöst und die Flüssigkeit in Eis abgekühlt, wobei das Serin langsam in ziemlich grossen, messbaren Prismen oder sechsseitigen Tafeln auskrystallisirte. Sie wurden im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1912 g Sbst.: 0.2405 g CO<sub>2</sub>, 0.1149 g H<sub>2</sub>O. — 0.1479 g Sbst.: 17.2 ccm N (21.5°, 760 mm).

C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 34.28, H 6.73, N 13.33.

Gef. » 34.30, » 6.68, » 13.21.

Dasselbe Präparat diente für folgende optische Bestimmungen.

1. Wässrige Lösung: Gesamtgewicht der Lösung 14.0376 g, Gehalt an *d*-Serin 1.4035 g, spec. Gew. 1.0414, Drehung bei 20° und Natriumlicht im 2 dcm-Rohr 1.43° nach rechts.

Mithin  $[\alpha]_D^{20} = +6.87 (\pm 0.10)$ .

2. In salzsaurer Lösung: 0.5003 g gelöst in 5 ccm *n*-Salzsäure (etwas mehr als 1 Mol) Gesamtgewicht der Lösung 5.5946 g. Spec. Gew. 1.0465. Drehung bei 25° und Natriumlicht im 1 dcm-Rohr 1.34° nach links.

Mithin  $[\alpha]_D^{25} = -14.32 (\pm 0.29)$ .

Diese Bestimmungen wurden mit einer zweiten Probe Serin, das aus der oben erwähnten wässrigen Mutterlauge durch Alkohol gefällt war, wiederholt, und die Resultate waren innerhalb der Versuchsfehler die gleichen.

Im Capillarrohr rasch erhitzt, beginnt das *d*-Serin gegen 207° (corr. 211°) braun zu werden und zersetzt sich gegen 223° (228° corr.) unter Gasentwicklung. Es ist in Wasser viel leichter löslich als der Racemkörper. Eine genaue Bestimmung wurde allerdings nicht ausgeführt. Aber approximativ wurde festgestellt, dass 3–4 Theile

Wasser von 20—25° zur Lösung genügen, während der Racemkörper etwa das Sechsfache fordert. Kupferoxyd wird von seiner wässrigen Lösung beim Erwärmen mit blauer Farbe gelöst. Aus der wässrigen Lösung fällt das Kupfersalz bei Zusatz von Alkohol langsam in kleinen, tiefblauen Prismen aus.

*p*-Nitrobenzoyl-*l*-serin.

Es findet sich als Chininsalz in der wässrig-alkoholischen Mutterlauge, aus der das Salz des Antipoden krystallisirt ist. Diese Mutterlauge wird zuerst bei 15—20 mm verdampft, bis aller Alkohol entfernt ist. Den Rückstand, welcher zuerst ölig ist, aber später krystallinisch wird, löst man in etwa 800 ccm heissem Wasser und fügt zu der noch warmen Lösung 99 ccm *n* Natronlauge. Um das Chinin zu fällen, kühlt man dann mehrere Stunden in Eiswasser ab und verdampft die filtrirte Flüssigkeit unter vermindertem Druck bis auf etwa 100 ccm. Versetzt man jetzt die gewöhnlich grün gefärbte Flüssigkeit mit 25 ccm 5-fachnorm. Salzsäure, so fällt das Nitrobenzoyl-*l*-serin als dicke Krystallmasse aus, die nach einigem Stehen bei 0° filtrirt und mit eiskaltem Wasser gewaschen wird. Die Ausbeute betrug 22.4 g bei Anwendung von ursprünglich 45 g Racemkörper. Das so gewonnene Präparat ist noch nicht rein: es enthält etwa 10 pCt. Racemverbindung, und da diese durch Krystallisation schwer zu entfernen ist, so empfiehlt sich die Verwandlung in das Brucinsalz. Zu dem Zweck werden 25 g des Productes mit 39 g wasserfreiem Brucin in 200 ccm heissem Wasser gelöst, wobei eine rothbraune Färbung entsteht. Beim Abkühlen scheiden sich Gruppen von gelben, strahlenförmig verwachsenen Prismen ab, welche schliesslich einen dicken Krystallbrei bilden. Nach mehrstündigem Stehen bei 0° wird die Masse abgenutscht und sorgfältig mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen. Zur vollständigen Reinigung des Salzes genügt eine zweimalige Krystallisation aus je 125 ccm heissem Wasser. Nach zweimaligem Umlösen betrug die Ausbeute noch 49.4 g, was ungefähr 82 pCt. der Theorie entspricht.

Zur Umwandlung in die freie Säure werden 47 g des Brucinsalzes in 400 ccm warmem Wasser gelöst und mit 73.5 ccm *n*-Natronlauge versetzt. Aus der in Eiswasser gekühlten Flüssigkeit fällt der grösste Theil des Brucins krystallinisch aus und wird nach mehrstündigem Stehen abgesaugt. Behufs Entfernung der Brucinreste wird die Mutterlauge mehrmals mit Chloroform und zuletzt mit Aether ausgeschüttelt und dann bei 15—20 mm Druck auf etwa 100 ccm eingedampft. Fügt man zu der tiefgelben Flüssigkeit jetzt 20 ccm 5-fachnorm. Salzsäure, so fällt das *p*-Nitrobenzoyl-*l*-serin sofort als dicke Krystallmasse aus. Es wird nach 1/2-stündigem Stehen bei 0° abgesaugt und mit eiskaltem Wasser gewaschen. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Zur völligen Reinigung wurde das Präparat noch einmal aus heissem Wasser umkrystallisirt und zeigte dann in Bezug auf Schmelzpunkt, Löslichkeit, Farbe und Form der Krystalle u. s. w. völlige Uebereinstimmung mit dem optischen Antipoden. Auch das Drehungsvermögen war fast genau so gross, natürlich im umgekehrten Sinne.

1.5011 g, gelöst in 6.25 *n*-Natronlauge und ungefähr 8 ccm Wasser: Gesamtgewicht der Lösung 15.0116 g, spec. Gewicht 1.0485 g. Drehung bei 20° und Natriumlicht im 2 dcm-Rohr 9.14 nach rechts, mithin:  $[\alpha]_D^{20} = +43.56^\circ (\pm 0.1^\circ)$ .

Es löst sich bei 25° in ungefähr 180 Theilen Wasser, also fast doppelt so leicht wie der Racemkörper.

Für die Analyse wurde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1210 g Sbst.: 0.2086 g CO<sub>2</sub>, 0.0463 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 47.24, H 3.97.

Gef. » 47.03, » 4.25.

#### *l*-Serin.

Für die Bereitung der Aminosäure kann die aus dem Brucinsalz gefällte *p*-Nitrobenzoylverbindung sofort verwendet werden, und die Operation wird genau so ausgeführt wie in der *d*-Reihe. Ausbeute und Eigenschaften des *l*-Serins entsprechen selbstverständlich auch ganz dem beim Antipoden Gesagten. Für die Analyse und die optische Bestimmung diente wieder ein aus Wasser krystallisirtes Präparat, das im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet war.

0.1865 g Sbst.: 0.2338 g CO<sub>2</sub>, 0.1094 g H<sub>2</sub>O. — 0.2040 g Sbst.: 24.2 ccm N (21.5°, 760 mm).

C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 34.28, H 6.73, N 13.33.

Gef. » 34.20, » 6.56, » 13.47.

1. Wässrige Lösung: Gesamtgewicht der Lösung 15.0063 g, Gehalt an *l*-Serin 1.5002 g, spec. Gewicht 1.0414, Drehung bei 20° und Natriumlicht im 2 dcm-Rohr 1.42 nach links. Mithin:  $[\alpha]_D^{20} = -6.83^\circ (\pm 0.1^\circ)$ .

2. In salzsaurer Lösung: 0.5022 g gelöst in 5.05 ccm *n*-Salzsäure (etwas mehr als 1 Mol.), Gesamtgewicht der Lösung 5.6241. Spec. Gew. 1.0465. Drehung bei 25° und Natriumlicht im 1 dcm-Rohr 1.35° nach rechts. Mithin:  $[\alpha]_D^{25} = +14.45^\circ (\pm 0.2^\circ)$ .

#### Geschmack der beiden Serine.

Aehnlich wie bei den isomeren Leucinen und Valinen zeigt sich auch hier eine deutliche Geschmacksdifferenz. Das *d*-Serin schmeckt nämlich ausgesprochen süß; bei der natürlichen *l*-Verbindung ist das Süße auch noch deutlich bemerkbar, aber viel schwächer, und dafür merkt man einen faden Beigeschmack.

*l*-Serin-methylester.

Die Veresterung gelingt leicht unter denselben Bedingungen wie bei dem Racemkörper<sup>1)</sup>.

Die fein gepulverte Aminosäure wird mit der 30-fachen Menge sorgfältig getrocknetem Methylalkohol übergossen und trockne Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet, dann die klare Flüssigkeit unter stark vermindertem Druck eingedampft, wobei das Hydrochlorat des Esters als weisse, krystallinische Masse zurückbleibt. Um die Veresterung zu vervollständigen, kann man die Operation mit der Hälfte Methylalkohol wiederholen. Schliesslich wurde das Salz in trockenem Methylalkohol kalt gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Aether wieder abgeschieden.

Die weisse, glänzende Masse bestand aus mikroskopischen 4- oder 8-seitigen Blättchen und zerfloss an feuchter Luft. Die Ausbeute betrug 82 pCt. der Theorie. Für die Analyse wurde im Vacuum über Natronkalk getrocknet.

0.1250 g Sbst.: 7.9 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>NCl. Ber. Cl 22.84. Gef. Cl 22.4.

Im Capillarrohr erhitzt, beginnt das Salz gegen 163° zu sintern und schmilzt allmählich zu einer braunen Flüssigkeit, welche sich gegen 167° (corr.) unter Gasentwicklung und Braunfärbung zersetzt. Zur Bereitung des freien Esters wurde 1 g des Hydrochlorats in 10 ccm trockenem Methylalkohol gelöst und die berechnete Menge (7.3 ccm) einer 2-procentigen Auflösung von Natrium in trockenem Methylalkohol und dann zur Abscheidung des Chlornatriums noch 20 ccm trockner Aether zugefügt. Nachdem die Mischung 15 Minuten in Eis gestanden hatte, wurde rasch abfiltrirt und unter geringem Druck verdampft, dabei blieb der *l*-Serinmethylester als farbloser, stark alkalisch reagirender Syrup zurück, der den charakteristischen Geruch der Aminosäureester deutlich zeigte und sich ebenso wie der Racemkörper durch die Neigung zur Bildung eines Diketopiperazins auszeichnete.

*l*-Serin-anhydrid.

Lässt man den *l*-Serinmethylester bei 25° stehen, so beginnt nach einigen Stunden die Krystallisation des Anhydrids, und die Umwandlung ist nach 12–15 Stunden beendet.

Die Krystallmasse, die aus mikroskopisch kleinen Nadeln besteht, wird mit wenig Aethylalkohol gewaschen. Die Ausbeute beträgt dann etwa 66 pCt. der Theorie. Zur Reinigung wurde das Rohproduct in der 10-fachen Menge heissem Wasser gelöst und durch Zusatz des doppelten Volumens Alkohol wieder gefällt. Für die Analyse wurde bei 100° getrocknet.

<sup>1)</sup> E. Fischer und U. Suzuki, diese Berichte 38, 4193 [1905].

0.1252 g Sbst.: 0.1903 g CO<sub>2</sub>, 0.0660 g H<sub>2</sub>O. — 0.1117 g Sbst.: 15.6 ccm N (21°, 761 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 41.38, H 5.75, N 16.09.

Gef. • 41.45, » 5.90, » 15.98.

Die Verbindung bildet dünne, farblose Nadeln, welche beim raschen Erhitzen gegen 247° (corr.) unter Zersetzung schmelzen. Für die optische Untersuchung diente eine wässrige Lösung.

7.277 g einer Lösung, welche 0.1626 g Substanz enthielt und das spec. Gewicht 1.0051 hatte, drehte bei 25° Natriumlicht im 2 dem-Rohr 3.03° nach links. Mithin:  $[\alpha]_D^{25} = -67.46^\circ (\pm 0.5^\circ)$ .

Das Anhydrid zeigte nun sehr grosse Uebereinstimmung mit einem Körper, der aus den hydrolytischen Spaltproducten des Seidenfibroins durch Veresterung gewonnen war, und der später ausführlich beschrieben werden soll. Nur im Drehungsvermögen war eine kleine Differenz vorhanden, da hier  $[\alpha]_D^{22} = -59^\circ$  gefunden wurde. Das ist aber leicht erklärlich, weil dem Product aus Seide höchst wahrscheinlich Racemkörper beigemischt war.

Wir zweifeln deshalb nicht daran, dass beide Producte in Wirklichkeit identisch sind. Daraus würde folgen, dass in dem Seidenfibroin *l*-Serin enthalten ist, und derselbe Schluss gilt höchst wahrscheinlich für all die Proteine, aus denen man bisher racemisches Serin gewonnen hat.

Gleichzeitig mit obigen Versuchen haben wir die Spaltung des racemischen Iso-serins und der Diaminopropionsäure in Angriff genommen. Die beiden Formen des Benzoyl-isoserins lassen sich mittels des Brucin- und des Chinin-Salzes gewinnen. Die beiden Benzoylkörper sind in Wasser leicht löslich, krystallisiren leicht aus Essigester und bilden schön krystallisirte Baryumsalze. Durch die Hydrolyse erhält man daraus die activen Iso-serine.

In 10-procentiger, wässriger Lösung zeigte das eine Benzoyl-Iso-serin  $[\alpha]_D^{20} = +10.45^\circ$ .

Für die Spaltung der Diaminopropionsäure benutzten wir das Dibenzoylderivat. Es wurde durch das Chinidin- und dann durch das Chinin-Salz in die beiden optischen Componenten zerlegt, die, in etwas mehr als der berechneten Menge verdünnter Natronlauge zu 10 pCt. gelöst,  $[\alpha]_D^{20} - 35.76^\circ$  und  $+ 35.9^\circ$  zeigten, und deren Hydrolyse mit Salzsäure ebenfalls ausgeführt wurde. Wir werden über diese Versuche, die zu Gunsten des interessanteren Serins zurückgestellt wurden und deshalb noch nicht in allen Einzelheiten durchgeführt sind, in nächster Zeit ausführlich berichten.