

Was endlich die allgemeine Systematik der optisch-aktiven Substanzen betrifft, so hege ich die Hoffnung, daß es im Laufe der Zeit gelingen wird, alle aliphatischen Substanzen mit den Gliedern der Zuckergruppe zu verknüpfen und dadurch ihre Konfigurationsformel festzustellen, wie es für die Weinsäure schon gelungen ist.

Besondere Wichtigkeit hat dieses Problem für die Aminosäuren und damit zusammenhängende Stoffe des lebenden Organismus. Ich beschäftige mich schon längere Zeit mit der experimentellen Behandlung der Frage, die leider eine erhebliche Komplikation durch die keineswegs seltene Waldensche Umkehrung erfährt. Ich hoffe aber, daß es möglich sein wird, diese Schwierigkeit zu beseitigen und ein einheitliches, sterisches System für alle wichtigen optisch-aktiven Produkte der Fettreihe, einschließlich mancher cyclischen Stoffe, wie Diketopiperazine, Hydrofurane etc., aufzustellen.

9. Emil Fischer und Herbert Blumenthal: Synthese der α -Amino- γ -oxybuttersäure.

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

(Eingegangen am 2. Januar 1907.)

In ähnlicher Weise wie die gewöhnlichen Aminosäuren lassen sich auch manche ihrer Oxyderivate mittels der substituierten Malonsäuren bereiten, indem man diese bromiert, dann Kohlensäure abspaltet, und die resultierende Bromfettsäure mit Ammoniak behandelt. Als erstes Beispiel für diese Art Synthese wollen wir die Gewinnung der α -Amino- γ -oxybuttersäure beschreiben. Wir benutzten dabei als Ausgangsmaterial die von W. H. Perkin, Bentley und Haworth¹⁾ dargestellte Phenoxyäthylmalonsäure, $C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(COOH)_2$. Sie läßt sich leicht bromieren und durch Abspaltung von Kohlensäure in α -Brom- γ -phenoxybuttersäure, $C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot COOH$, verwandeln. Daraus entsteht dann durch die Behandlung mit wäßrigem Ammoniak die entsprechende Aminosäure, die durch Kochen mit starker Bromwasserstoffsäure in Phenol und α -Amino- γ -oxybuttersäure, $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$, gespalten wird. Diese geht ebenso wie ihr Homologes, die α -Amino- γ -oxyvaleriansäure²⁾ leicht in das Lacton über, und dessen Bromhydrat krystallisiert aus dem Verdampfungsrückstand der bromwasserstoffsäuren Lösung ziemlich rasch heraus. Aus ihm konnten wir die freie Aminosäure und einige ihrer Derivate bereiten.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. **69**, 165 ff.

²⁾ E. Fischer und H. Leuchs, diese Berichte **35**, 3787 [1902].

Darstellung der γ -Phenoxy-äthylmalonsäure.

Zur Bereitung des Esters sind wir der Vorschrift von W. H. Perkin, Bentley und Haworth gefolgt, nur wurde der mit Äther extrahierte Rohester, der auch unveränderten Malonester und Diphenoxyäthylmalonester enthält, unter stark vermindertem Druck fraktioniert. Die Ausbeute betrug 55 pCt. der Theorie. Zur Verseifung wurden 30 g Ester mit 53 g Kalilauge von 33 pCt. unter Erwärmen auf dem Wasserbade stark geschüttelt und die Lösung durch Zusatz von sehr wenig Alkohol befördert. Es tritt bald klare Lösung ein, und nach weiterem halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade ist die Verseifung beendet. Die in der Kälte mit Salzsäure übersättigte Lösung wird ausgeäthert. Die Ausbeute an Phenoxyäthylmalonsäure betrug 90 pCt. der Theorie.

 α -Brom- γ -phenoxy-äthylmalonsäure.

Zu einer Lösung von 50 g Phenoxyäthylmalonsäure in reinem, trockenem Äther (etwa 600 g) läßt man im Tageslicht 38 g Brom (etwas mehr als 1 Mol.) langsam zufließen. Dieses verschwindet zuerst langsam, später aber sehr rasch. Da die Flüssigkeit sich erwärmt, so ist es gut, mit Eiswasser zu kühlen. Zum Schluß ist das Gemisch durch überschüssiges Brom gefärbt. Man läßt höchstens 5 Minuten stehen, weil sonst der Überschuß des Broms noch substituierend wirkt und bromreichere Produkte entstehen, fügt dann wäßrige, schwellige Säure hinzu, bis beim Umschütteln das freie Brom verschwunden ist, wäscht die abgehobene ätherische Lösung mit Wasser, trocknet sie mit Natriumsulfat und verdampft bei niedriger Temperatur. Der gelbliche, ölige Rückstand erstarrt bald zu fast farblosen Krystallen. Zur völligen Reinigung werden diese zerrieben und in kochendem Benzol gelöst. Beim Erkalten scheidet sich die Säure in kleinen, farblosen Krystallen aus, die unter dem Mikroskop wie Rhomben aussehen. Die Ausbeute an reiner, umgelöster Säure betrug 90 pCt. der Theorie. Sie schmilzt, rasch erhitzt, gegen 147° (korr. 148°) unter Gasentwicklung. Für die Analyse wurde im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1994 g Sbst.: 0.1228 g AgBr.

$C_{11}H_{11}O_5Br$ (303). Ber. Br 26.39. Gef. Br 26.21.

Die Bromphenoxyäthylmalonsäure löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Äther, Essigester und Aceton, ist aber fast unlöslich in Chloroform, Petroläther und Ligroin. Von kochendem Benzol braucht sie ungefähr die 50-fache Menge zur Lösung.

α -Brom- γ -phenoxy-buttersäure, $C_6H_5O.CH_2.CH_2.CHBr.COOH$.

Wird die vorige Säure im Ölbad auf $150-155^{\circ}$ erhitzt, so schmelzen die Krystalle unter Kohlensäureentwicklung ziemlich rasch

zu einem rotbraunen Öl. Die Zersetzung ist auch bei größeren Mengen ungefähr nach 15 Minuten beendet, und die Schmelze erstarrt beim Erkalten zu einer rotbraunen Krystallmasse. Löst man diese in wenig warmem Äther und versetzt mit Petroläther, so scheiden sich besonders beim Abkühlen wenig gefärbte Krystalle aus, die für die Weiterverarbeitung rein genug sind. Die Ausbeute an diesem Produkt betrug 68 pCt. der Theorie. Zur völligen Reinigung wurde das Umlösen in der gleichen Weise wiederholt, bis die Krystalle ganz farblos waren. Für die Analyse wurde im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1667 g Sbst.: 0.2818 g CO₂, 0.0622 g H₂O. — 0.1593 g Sbst.: 0.1152 g Ag Br.

C₁₀H₁₁O₃Br (259). Ber. C 46.33, H 4.28, Br 30.87.

Gef. » 46.10, » 4.17, » 30.77.

Die Säure krystallisiert in zu Sternen vereinigten, langen Prismen. Sie schmilzt bei 101° (korr. 101.5°). Sie ist in Wasser und Petroläther schwer, in den übrigen gebräuchlichen Solventien aber leicht löslich. Aus der Lösung in warmem Wasser fällt sie beim Erkalten zunächst als Öl aus.

α-Amino-*γ*-phenoxy-buttersäure.

C₆H₅O.CH₂.CH₂.CH(NH₂).CO OH.

Schüttelt man die Bromphenoxybuttersäure mit der fünffachen Menge wäßrigem Ammoniak von 25 pCt., so geht sie rasch in Lösung; um die Amidierung zu bewerkstelligen, läßt man dann entweder 4—5 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen oder erhitzt im geschlossenen Gefäß 3 Stunden auf 100°. Die Flüssigkeit wird hiernach auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand zur Entfernung des Bromammoniums mit wenig kaltem Wasser ausgelaugt. Eine Probe der zurückbleibenden Aminosäure muß sich in kalter, verdünnter Salzsäure klar lösen; ist das nicht der Fall, so war die Amidierung unvollständig. Zur völligen Reinigung wird die Säure aus heißem Wasser umkrystallisiert. Die Ausbeute betrug nach einmaligem Umlösen 72 pCt. der Theorie. Für die Analyse wurde das Präparat nochmals aus Wasser umkrystallisiert und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.2206 g Sbst.: 0.4950 g CO₂, 0.1341 g H₂O. — 0.1740 g Sbst.: 11 cem N (21.5°, 759 mm).

C₁₀H₁₃O₃N (195.14). Ber. C 61.49, H 6.71, N 7.20.

Gef. » 61.20, » 6.80, » 7.19.

Die Aminosäure schmilzt, rasch erhitzt, gegen 229° (korr. 233°) unter Aufschäumen zu einer braunen Flüssigkeit. Sie löst sich in heißem Wasser ziemlich leicht und krystallisiert beim Erkalten in büschelförmig vereinigten, farblosen Nadeln. Die Abscheidung ist bei

0° ziemlich vollständig. In Äther, Alkohol, Essigester, Chloroform und Ligroin ist sie so gut wie unlöslich.

α -Amino- γ -oxy-buttersäure.

Kocht man die α -Amino- γ -phenoxybuttersäure mit der vierfachen Menge Bromwasserstoffsäure von 48 pCt. am Rückflußkühler, so ist schon nach einer halben Stunde die Bildung von Phenol deutlich zu beobachten. Beim längeren Erhitzen wird die aufaugs fast farblose Flüssigkeit rotbraun, und nach 7-stündigem Kochen ist die Abspaltung des Phenols zum allergrößten Teil vollzogen. Die Flüssigkeit wird jetzt unter vermindertem Druck auf dem Wasserbade bis zum Sirup verdampft. Dieser ist rotbraun gefärbt und erstarrt beim Abkühlen zu einem dicken Krystallbrei. Man behandelt ihn mit kaltem Alkohol, filtriert die Krystalle ab und verdampft die Mutterlauge wieder auf dem Wasserbade. Dabei erfolgt zum Schluß unter gleichzeitiger Entwicklung von Bromwasserstoff wieder Krystallisation, und die gleiche Erscheinung wiederholt sich noch mehrmals bei ähnlicher Behandlung des sirupösen Anteils. Die Krystalle sind das bromwasserstoffsäure Salz des Lactons der Aminosäure, mit anderen Worten das

α -Amino-butyrolacton-Bromhydrat.

Zur völligen Reinigung wird das Salz in ungefähr 20 Teilen kochendem Alkohol gelöst; beim Abkühlen auf 0° scheidet es sich dann in kleinen, glänzenden, in der Regel nur wenig gefärbten Doppelpyramiden ab, die im Capillarrohr rasch erhitzt gegen 217° sintern und gegen 223° (korr. 227°) unter Gasentwicklung zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen. Die Ausbeute an einmal umgelöstem Präparat betrug 62 pCt. der Theorie.

Für die Analyse diente ein ganz farbloses Salz, das im Vakuum über Phosphorperoxyd getrocknet war.

0.2020 g Sbst.: 0.1966 g CO₂, 0.0836 g H₂O. — 0.1769 g Sbst.: 11.8 ccm N (21°, 763 mm). — 0.1954 g Sbst.: 0.2008 g AgBr.

C₄H₈O₂NBr (182.1). Ber. C 26.37, H 4.43, N 7.70, Br 43.92.

Gef. » 26.53, » 4.63, » 7.66, » 43.73.

Das Salz ist schon in der gleichen Menge Wasser leicht, in Alkohol auch in der Hitze ziemlich schwer und in Äther gar nicht löslich.

Um aus dem Salz die freie Aminosäure zu bereiten, löst man es ungefähr in der fünffachen Menge Wasser und schüttelt bei gewöhnlicher Temperatur mit einem mäßigen Überschuß von Silbercarbonat (1 $\frac{1}{4}$ Mol.) 5 Minuten lang; dann wird das Bromsilber abfiltriert und die Lösung durch Schwefelwasserstoff vom Silber befreit. Die klare Lösung reagiert alkalisch und hinterläßt beim raschen Verdampfen unter sehr

geringem Druck das unten beschriebene Aminobutyrolacton als Sirup. Wird aber die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft, so verwandelt sich das Lacton in die Aminosäure, die in langen, vielfach konzentrisch angeordneten Nadeln krystallisiert. Die Ausbeute ist sehr gut. Zur Reinigung wurde die Aminosäure in der vierfachen Menge Wasser gelöst, diese Flüssigkeit in der Wärme mit absolutem Alkohol bis zur beginnenden Trübung versetzt und abgekühlt. Die Aminoxybuttersäure krystallisiert dann in seidenglänzenden, farblosen, oft konzentrisch gruppierten Nadeln. Nach dem Trocknen an der Luft erfahren diese weder im Vakuumexsiccator, noch bei 100° im Vakuum einen nennenswerten Gewichtsverlust.

0.1880 g Sbst.: 0.2789 g CO₂, 0.1306 g H₂O. — 0.1584 g Sbst.: 16.3 ccm N (18°, 756 mm).

C₄H₉O₃N (119.1). Ber. C 40.30, H 7.61, N 11.79.
Gef. » 40.46, » 7.77, » 11.85.

Die α -Amino- γ -oxy-buttersäure schmilzt im Capillarrohr bei raschem Erhitzen gegen 185° unter Gasentwicklung (korr. 187°) zu einem rotbraunen Öl. Sie ist in Wasser leicht, dagegen in Alkohol sehr schwer und in Aether gar nicht löslich. Sie schmeckt süß und reagiert in wäßriger Lösung auf Lackmus sehr schwach sauer.

Das Kupfersalz wurde in der üblichen Weise durch Kochen der wäßrigen Lösung mit gefällttem Kupferoxyd dargestellt. Aus der genügend eingedampften tiefblauen Flüssigkeit schied sich beim Abkühlen das Salz in dunkelblauen, flachen Prismen ab. Zur Analyse wurde es nochmals aus heißem Wasser umkrystallisiert. Das lufttrockne Präparat verlor bei 100° nicht an Gewicht. Es hat die normale Zusammensetzung (C₄H₈O₃N)₂Cu.

0.1868 g Sbst.: 0.2218 g CO₂, 0.0910 g H₂O. — 0.0967 g Sbst.: 7.7 ccm N (16°, 766 mm). — 0.1821 g Sbst.: 0.0481 g CuO.

C₈H₁₆O₆N₂Cu (299.8). Ber. C 32.02, H 5.38, N 9.37, Cu 21.21.
Gef. » 32.38, » 5.45, » 9.38, » 21.11.

Die freie Aminosäure löst sich sehr leicht in kalten, verdünnten Mineralsäuren. Dabei entstehen höchstwahrscheinlich zunächst ihre wirklichen Salze, wie folgende Beobachtungen mit dem Hydrochlorat andeuten.

Die Aminosäure wurde bei 0° mit der für 1 Mol. berechneten Menge Salzsäure von 18 pCt. zusammengebracht. Es entstand sofort eine klare Lösung, die auch durch Zusatz von absolutem Alkohol nicht getrübt wurde. Erst nach weiterem Zusatz von Äther fiel ein sirupöses Salz aus, das nach Entfernung der Mutterlauge sich in Alkohol wieder leicht löste und durch Äther abermals ölig gefällt wurde. Nach diesen Eigenschaften ist die Verbindung verschieden von dem in Alkohol schwer löslichen

Hydrochlorat des α -Amino-butylolactons.

Dies bleibt beim Eindampfen der salzsauren Lösung der Aminosäure auf dem Wasserbade krystallinisch zurück. Löst man es in der eben ausreichenden Menge Wasser und versetzt mit dem doppelten Volum Alkohol, so scheidet es sich beim starken Abkühlen und Reiben der Glaswandungen bald in kleinen Prismen ab. Diese enthalten in lufttrocknem Zustande noch 1 Mol. Wasser, so daß man sie nach der Zusammensetzung auch für das Salz der Aminosäure halten könnte. Aber sie verlieren das eine Molekül Wasser schon im Vakuumexsiccator, und da sie außerdem von dem eben erwähnten Hydrochlorat der Aminosäure in ihren Eigenschaften stark abweichen, so darf man sie wohl ohne Bedenken für das Salz des Lactons halten.

0.1492 g lufttrockne Sbst.: 0.1359 g AgCl. — 0.3148 g lufttrockne Sbst. verloren im Vakuum über Schwefelsäure 0.0371 g H₂O.

C₄H₈O₂NCl + H₂O (155.6). Ber. Cl 22.79, H₂O 11.58.

Gef. » 22.52, » 11.79.

Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gab:

0.1626 g Sbst.: 0.2074 g CO₂, 0.0876 g H₂O. — 0.1140 g Sbst.: 8.17 ccm ^{10°n.} AgNO₃.

C₄H₈O₂NCl (137.6). Ber. C 34.90, H 5.86, Cl 25.78.

Gef. » 34.79, » 6.03, » 25.41.

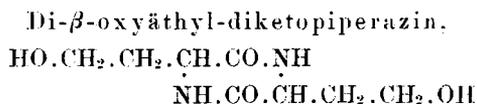
Das Aminobutylolacton-Chlorhydrat löst sich leicht in Wasser, sehr schwer in Alkohol; fast unlöslich ist es in Äther, Essigester, Chloroform und Petroläther. Erhitzt man das krystallwasserhaltige Präparat in der Capillare, so schmilzt es bei ungefähr 90°, erstarrt bei weiterem Erhitzen wieder und wird erst gegen 198—200° wieder flüssig. Das krystallwasserfreie Produkt schmilzt erst bei 198—200° (korr. 201—203°) unter Gasentwicklung und Braunfärbung.

 α -Amino-butylolacton.

Aus den zuvor beschriebenen Salzen, dem Bromhydrat oder Chlorhydrat, läßt sich das freie Aminobutylolacton auf folgende Weise isolieren.

2 g des Bromhydrats werden in der gleichen Menge Wasser gelöst, in Eis gekühlt und mit einer kalten Lösung von 3 g Kaliumcarbonat in 2.5 ccm Wasser vermischt. Man extrahiert sofort und wiederholt mit Äther, wobei es vorteilhaft ist, zuletzt durch Zusatz von festem Kaliumcarbonat das Wasser der ursprünglichen Lösung möglichst zu binden. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum verdunstet, wobei das Lacton als farbloser Sirup zurückbleibt. Die Ausbeute war nicht befriedigend; ob das an der schwierigen Extraktion des Lactons oder

an einer partiellen Verwandlung in Aminosäure liegt, können wir nicht sagen. Das Lacton löst sich sehr leicht in Wasser und reagiert auf Lackmus stark alkalisch. Mit Bromwasserstoffsäure regeneriert es sofort das obige Bromhydrat. Es zeigt die größte Ähnlichkeit mit seinem Homologen, dem Lacton der α -Amino- γ -oxyvaleriansäure¹⁾, insbesondere verwandelt es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in ein festes Produkt, das die Eigenschaften eines Diketopiperazins hat. Die Veränderung ist schon nach einem Tage sehr deutlich. Zur völligen Umwandlung sind aber vier bis fünf Tage nötig. Das neue Produkt betrachten wir als



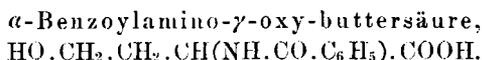
Wenn das ursprünglich flüssige α -Aminobutyrolacton ganz erstarrt ist, genügt einmaliges Umkrystallisieren aus heißem Alkohol, um ein analysenreines Präparat zu erhalten. Für die Analyse wurde es im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid getrocknet.

0.1326 g Sbst.: 0.2316 g CO₂, 0.0854 g H₂O. — 0.2025 g Sbst.: 23.6 ccm N (15°, 766 mm).

C₈H₁₄O₄N₂ (202.2). Ber. C 47.48, H 6.98, N 13.89.
Gef. » 47.64, » 7.21, » 13.78.

Das Diketopiperazin löst sich leicht in Wasser, in der Hitze leicht in Alkohol; fast unlöslich ist es in Chloroform. Äther, Essigester, Ligroin und Benzol. Im Capillarrohr rasch erhitzt, beginnt es gegen 185° zu sintern und schmilzt gegen 189° (korr. 192°). Es reagiert in wäßriger Lösung neutral und bildet kein Kupfersalz.

Ob die Substanz einheitlich oder ein Gemisch von zwei Stereoisomeren ist, deren Bildung nach der Theorie und den Erfahrungen beim Serin²⁾ zu erwarten ist, müssen wir einstweilen unentschieden lassen.



3 g Aminobutyrolacton-Bromhydrat wurden in 32 ccm *n*-Natronlauge gelöst, auf 0° abgekühlt und nun unter stetiger Kühlung und heftigem Schütteln abwechselnd in kleinen Portionen 6.6 g Benzoylchlorid (3 Mol.) und 51 ccm 3-fachnormaler Natronlauge im Laufe von einer Stunde zugefügt.

¹⁾ E. Fischer und H. Leuchs, diese Berichte **35**, 3787 [1902].

²⁾ E. Fischer und U. Suzuki, diese Berichte **38**, 4173 [1905].

Beim Übersättigen mit Salzsäure, die nur in mäßigem Überschuß anzuwenden ist, schied sich hauptsächlich Benzoessäure aus. Zur völligen Entfernung derselben wurde das Filtrat zweimal ausgeäthert und dann die wäßrige Flüssigkeit unter stark verringertem Druck auf ungefähr ein Drittel ihres Volumens eingedampft. Hierbei fiel die Benzoylverbindung schon teilweise krystallinisch heraus. Zur Vervollständigung der Krystallisation blieb die Flüssigkeit einige Zeit bei 0° stehen. Die Menge der ausgeschiedenen Benzoylverbindung betrug dann 3.2 g oder 90 pCt. der Theorie. Man kann sie durch Umkrystallisieren aus warmem Wasser reinigen, muß aber dabei rasch operieren und Kochen vermeiden, weil sie sonst in das schwerer lösliche Lacton übergeht. Will man das sicher vermeiden, so kann man sie auch in verdünntem, kaltem Alkali lösen und in der Kälte durch Salzsäure wieder ausfällen. Zur Analyse wurde das Präparat im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid getrocknet.

0.1772 g Sbst.: 0.3850 g CO₂, 0.0932 g H₂O. — 0.1556 g Sbst.: 8.2 ccm N (14.5°, 764 mm).

C₁₁H₁₃O₄N (223.1). Ber. C 59.16, H 5.87, N 6.29.

Gef. » 59.26, » 5.88, » 6.21.

Die Verbindung krystallisiert aus Wasser in farblosen Nadeln, die bei 117° sintern und bei 120° (korr. 121°) schmelzen. Die wäßrige Lösung reagiert sauer; in warmem Wasser, Alkohol und Essigester ist sie leicht, in Äther sehr schwer löslich.

α-Benzoylamino-butyrolacton.

Kocht man die ziemlich konzentrierte wäßrige Lösung der vorhergehenden Säure einige Minuten, so krystallisiert beim Erkalten das Lacton in ziemlich dicken Formen aus. Zur Analyse wurde es nochmals aus heißem Wasser ungelöst und im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid getrocknet.

0.1518 g Sbst.: 0.3574 g CO₂, 0.0748 g H₂O. — 0.1700 g Sbst.: 10.2 ccm N (20°, 761 mm).

C₁₁H₁₁O₃N (205.1). Ber. C 64.35, H 5.40, N 6.85.

Gef. » 64.21, » 5.51, » 6.90.

Das Lacton ist in Wasser schwerer löslich als die freie Säure und seine Lösung reagiert neutral. Kühlt man die konzentrierte, wäßrige Lösung schnell ab, so fällt es erst ölig aus, erstarrt aber bald krystallinisch. Im Capillarrohr rasch erhitzt, beginnt es bei 137° zu sintern und schmilzt bei 141° (korr. 142°). Schon in der Kälte löst es sich leicht in Essigester, Chloroform und Aceton, erst beim Erwärmen in Alkohol und Benzol, fast gar nicht in Äther, Petroläther und Ligroin.

Durch eine Lösung von Natriumcarbonat wird das Lacton scheinbar nicht verändert, in kalten verdünnten Alkalien löst es sich aber ziemlich bald, und beim Ansäuern in der Kälte fällt dann die freie Säure aus.