

Aluminiumoxyd mußte dann aber als Mehrbetrag bei den Alkalien zum Vorschein kommen, so daß die Analyse trotz des Fehlers auf 100% stimmende Zahlen liefern konnte, zumal das Atomgewicht des Aluminiums sehr nahe bei denen des Natriums und Kaliums liegt.

Auf Grund der angeführten Versuche empfiehlt es sich, den Aufschluß mittels Schwefelsäure und Flußsäure bei der Untersuchung von Silicaten nach Möglichkeit zu vermeiden. Falls bei Anwesenheit von Alkalien seine Anwendung unerläßlich ist, muß jedenfalls die Schwefelsäure vollständig eingedampft und der Rückstand schwach geglüht werden, damit man vor der Fortführung der Analyse sicher alles Fluor entfernt hat.

Die Untersuchung der Gleichgewichtsverhältnisse in dem System Aluminiumhydroxyd - Ammoniumfluorid wird von dem Standpunkte des Massenwirkungsgesetzes aus fortgeführt, ebenso die Ermittlung der Bildungsverhältnisse des Doppelsalzes $(\text{NH}_4)_3 \text{AlF}_6$.

Die ausführlichen Veröffentlichungen über diesen Gegenstand werden demnächst in den »Mitteilungen des Königl. Materialprüfungsamtes zu Berlin« erscheinen.

Groß-Lichterfelde bei Berlin.

207. Emil Fischer: Vorkommen von *l*-Serin in der Seide.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 19. März 1907.)

Obschon das Serin aus den Proteinen bisher nur als Racemkörper isoliert werden konnte, durfte man nach Analogie mit den anderen Aminosäuren doch annehmen, daß es ursprünglich darin als optisch-aktive Form enthalten sei, und daß die Racemisierung erst bei der Hydrolyse und Isolierung stattfinde. Wie bei der Beschreibung der aktiven Serine¹⁾ schon kurz mitgeteilt wurde, ist es nun gelungen, aus den Spaltprodukten der Seide bei der Trennung mittels der Ester ein optisch-aktives Produkt zu isolieren, das die Zusammensetzung des Serinanhydrids hat und mit einem synthetisch gewonnenen *l*-Serinanhydrid identifiziert werden konnte. Dieser Körper entsteht zweifelsohne aus dem Ester des *l*-Serins, und damit ist für letzteres das Vorkommen in der Seide bewiesen. Daß man diese aktive Form bisher übersehen hat, erklärt sich durch ihre viel größere Löslichkeit in Wasser. Infolgedessen bleibt sie bei der Isolierung des racemi-

¹⁾ Diese Berichte 39, 2942 [1906].

schen Serins aus den komplizierten Gemischen, mit denen man es bei solchen Hydrolysen stets zu tun hat, in der Mutterlauge. Wie leicht begreiflich, wird das aktive Serinanhidrid gemischt mit Racemkörper gewonnen, und eine völlige Trennung der beiden war bisher nicht möglich. Deshalb wurde bei dem Präparat aus Seide die spezifische Drehung etwas niedriger gefunden, als bei dem synthetischen Körper. Daß es sich aber um identische Produkte handelt, wird endgültig durch das Resultat der Hydrolyse mit Bromwasserstoffsäure bewiesen. Dabei entsteht zuerst aktives Seryl-serin und später *l*-Serin.

l-Serinanhidrid aus Seide.

Werden die Ester der Aminosäuren, die aus Seide oder Seidenfibroin durch Hydrolyse mit Salzsäure entstehen, destilliert, zuletzt unter einem Druck von 0.2—0.5 mm, bis die Temperatur des Bades auf 140° gestiegen ist, so bleibt eine dunkle, zähe Masse im Destillationsgefäß, die das Serinanhidrid enthält. Bei wochenlangem Stehen scheidet es sich in kleinen Krystallen aus, welche die übrige glasige Masse durchsetzen. Ist man einmal im Besitz von Krystallen, so wird die Isolierung größerer Mengen ziemlich einfach. Es ist dann überflüssig, den Rückstand stehen zu lassen. Man löst ihn vielmehr in der 2—3-fachen Menge heißem, absolutem Alkohol, fügt nach dem Erkalten einige Kryställchen zu und läßt 24 Stdn. im Eisschrank stehen. Die ausgeschiedene Krystallmasse wird filtriert und mit Alkohol gewaschen. Sie ist schwach gelb gefärbt und ihre Menge beträgt etwa 1—1½ % der angewandten Seide, Das Rohprodukt wird in nicht zu viel kochendem Wasser gelöst, von einem geringen, dunklen Rückstand abfiltriert und das Filtrat in der Hitze mit Tierkohle entfärbt. Aus der abermals filtrierten Flüssigkeit scheiden sich in der Kälte zuerst kleine rhombenähnliche Täfelchen aus, die bei 282° unter Zersetzung schmelzen, völlig inaktiv sind und mit dem schon bekannten¹⁾ inaktiven Serinanhidrid A identifiziert werden konnten.

0.2034 g Sbst.: 27.7 ccm N (18°, 766 mm).

$C_6H_{10}O_4N_2$ (174). Ber. N 16.1. Gef. N 15.9.

Aus der wäßrigen, etwas eingeengten Mutterlauge scheidet sich nach Zusatz des 3-fachen Volumens Alkohol beim längeren Stehen in Eiswasser das *l*-Serinanhidrid in langen, seideglänzenden Nadeln ab.

Für die Analyse und optische Bestimmung wurde das Präparat wieder in warmem Wasser gelöst, auf dieselbe Art durch Zusatz von Alkohol und Abkühlen krystallisiert und bei 100° getrocknet.

¹⁾ E. Fischer und U. Suzuki, diese Berichte **38**, 4194 [1905].

0.1574 g Sbst.: 0.2381 g CO₂, 0.0815 g H₂O. — 0.1587 g Sbst.: 22.5 ccm N (23°, 756 mm).

C₆H₁₀O₄N₂ (174). Ber. C 41.4, H 5.7, N 16.1.

Gef. » 41.2, » 5.8, » 16.0.

0.1500 g Sbst. gelöst in Wasser. Gesamtgewicht der Lösung 3.9254 g. $d_{20}^{20} = 1.01$. Drehung im 1-dem-Rohr bei 22° und Natriumlicht 2.27° ($\pm 0.02^{\circ}$) nach links. Mithin:

$$[\alpha]_D^{22} = -58.8^{\circ} (\pm 0.5^{\circ}).$$

Das Präparat schmolz wie das synthetische Produkt gegen 247° (korr.) unter Zersetzung und zeigte auch dessen übrige Eigenschaften. Nur die spezifische Drehung war geringer, denn für den synthetischen Körper wurde der Wert $[\alpha]_D^{25} = -67.46^{\circ}$ gefunden. Das erklärt sich aber durch eine Beimengung des Racemkörpers, dessen völlige Entfernung durch Krystallisation wohl kaum möglich ist. In der Tat war auch das Drehungsvermögen der Präparate, die aus verschiedenen Operationen herstammten, nicht gleich. So wurden statt der obigen Zahl -58.8° , einmal -56.8° und einmal -45° gefunden.

l-Seryl-*l*-serin.

Für seine Bereitung diente ein Anhydrid von $[\alpha]_D = -56.8^{\circ}$.

1 g wurde mit 10 ccm 20-prozentiger Bromwasserstoffsäure 1½ Stdn. auf 100° erhitzt, dann die Lösung unter 12—15 mm Druck zum Sirup verdampft, dieser in 40 ccm Alkohol gelöst und tropfenweise wäßriges Ammoniak in kleinem Überschuß zugesetzt. Hierbei fiel das Serylserin als anfangs klebrige Masse aus, die aber bald krystallinisch erstarrte. Zur Reinigung wurde in etwa 10 ccm Wasser warm gelöst, mit Tierkohle entfärbt und dann in der Wärme etwa das 3-fache Volumen Alkohol zugegeben. Beim Erkalten schied sich das Dipeptid in kleinen, farblosen, meist sternförmig verwachsenen Blättchen aus, die für die Analyse bei 100° getrocknet wurden.

0.1694 g Sbst.: 0.2311 g CO₂, 0.0989 g H₂O. — 0.1588 g Sbst.: 19.9 ccm N (17.5°, 769 mm).

C₆H₁₂O₅N₂ (192). Ber. C 37.50, H 6.25, N 14.58.

Gef. » 37.21, » 6.53, » 14.73.

Das Präparat fing im Capillarrohr wenig über 200° an, sich gelb zu färben, und schmolz nicht konstant gegen 234° (korr.) unter starker Zersetzung.

Es löste sich in kaltem Wasser recht schwer, von kochendem Wasser waren ungefährr 20 Teile nötig. Aus dieser Lösung fiel es aber in der Kälte nicht wieder aus.

In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist es sehr schwer löslich, dagegen löst es sich spielend leicht in verdünnten Säuren oder Alkalien.

Die heiße wäßrige Lösung nimmt Kupferoxyd beim Kochen mit tiefblauer Farbe auf, und aus der stark eingeeengten Flüssigkeit scheidet sich langsam das Kupfersalz als blaue körnige Masse ab.

Für die optische Untersuchung wurde sowohl die wäßrige wie die salzsaure Lösung benutzt. Die erste war wegen der geringen Löslichkeit recht verdünnt.

0.1737 g Sbst. gelöst in Wasser. Gesamtgewicht der Lösung 6.9967 g. $d_{20}^{20} = 1.01$. Drehung im 2-dcm-Rohr bei 19° und Natriumlicht $0.19^{\circ} (\pm 0.02^{\circ})$ nach rechts.

$$\text{Demnach: } [\alpha]_{\text{D}}^{19} = + 3.8^{\circ} (\pm 0.4^{\circ}).$$

0.3126 g Sbst. gelöst in π -Salzsäure. Gesamtgewicht der Lösung 3.6772 g. $d_{20}^{20} = 1.05$. Drehung im 1-dcm-Rohr bei 19° und Natriumlicht $1.07^{\circ} (\pm 0.02^{\circ})$ nach rechts.

$$\text{Mithin: } [\alpha]_{\text{D}}^{19} = + 12^{\circ} (\pm 0.25^{\circ}).$$

Ich lege aber keinen großen Wert auf diese Zahlen, denn es ist leicht möglich, daß das Dipeptid optisch nicht ganz rein war, sondern etwas Racemkörper enthielt, weil es aus einem optisch unreinen Anhydrid bereitet wurde und die Art der Krystallisation keine Garantie für die Entfernung des Racemkörpers bietet. Ich halte es deshalb für wünschenswert, daß der Versuch mit dem reineren synthetischen *l*-Serinanhydrid wiederholt wird, wozu mir bisher das Material fehlte. Die Beobachtungen beweisen aber, ebenso wie die viel geringere Löslichkeit in Wasser, die Verschiedenheit des Dipeptids von dem *l*-Serin; denn letzteres dreht in wäßriger Lösung umgekehrt.

Verwandlung des *l*-Serinanhydrids in *l*-Serin.

Die totale Hydrolyse erfolgt beim 4-stündigen Erhitzen von 1 g Anhydrid mit 10 ccm 48-prozentiger Bromwasserstoffsäure auf 100° . Die Isolierung der Aminosäure geschah in der gleichen Weise wie diejenige des Dipeptids beim vorigen Versuche. Ausbeute 0.9 g; das Präparat war für die Analyse bei 100° getrocknet.

0.1609 g Sbst.: 0.2025 g CO_2 , 0.0975 g H_2O . — 0.1597 g Sbst.: 18.1 ccm N (18° , 767 mm).

$$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3\text{N} (105). \quad \text{Ber. C } 34.29, \text{ H } 6.66, \text{ N } 13.33. \\ \text{Gef. } > 34.32, > 6.78, > 13.24.$$

Das Präparat zeigte alle Eigenschaften des aktiven Serins. Nur wurde die spezifische Drehung geringer als bei dem synthetischen Körper gefunden.

0.3138 g Subst. gelöst in *n*-Salzsäure. Gesamtgewicht der Lösung 3.6856 g. $d_{20}^{20} = 1.05$. Drehung im 1 dm-Rohr bei 18° und Natriumlicht $1.04^{\circ} (\pm 0.02^{\circ})$ nach rechts.

Demnach: $[\alpha]_D^{18} = +11.6^{\circ} (\pm 0.25^{\circ})$.

Vergleicht man den Wert mit dem Drehungsvermögen des reinsten synthetischen *l*-Serins $[\alpha]_D^{20} = +14.45^{\circ}$ in salzsaurer Lösung, so ergibt sich, daß das vorliegende Präparat etwa 20% Racemkörper enthält. Das entspricht ziemlich genau der Beschaffenheit des benutzten Anhydrids, welches nach dem Drehungsvermögen ungefähr 16% Racemverbindung enthielt.

Das *l*-Serin ist bisher nur aus der Seide isoliert worden; ich zweifle aber nicht daran, daß man es auch unter den Spaltprodukten der übrigen Proteine finden wird; und da man bisher bei den übrigen Aminosäuren immer nur die eine Form in den Proteinen beobachtet hat, so ist die gleiche Annahme wohl auch für das Serin berechtigt.

Zum Schluß sage ich Hrn. Dr. Walther Axhausen für die wertvolle Hilfe bei diesen Versuchen herzlichen Dank.

208. R. Stollé: Zur Kondensation von Formaldehyd mit Hydrazinhydrat.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 19. März 1907.)

Das polymere Formalazin ist von Pulvermacher¹⁾ durch Übergießen von Formaldehydlösung mit Hydrazinhydrat bis zu dauernd alkalischer Reaktion in Form eines amorphen, weißen, in Wasser, Alkohol und Äther unlöslichen Pulvers erhalten worden. In der Hoffnung, durch Kondensation von Hydrazinhydrat und Formaldehyd im molekularen Verhältnis zum Triamidotrimethylentriamin, welches Duden und Scharff²⁾ in Form des Salicylaldehydkondensationsproduktes erhalten hatten, zu gelangen, wurden die Versuchsbedingungen entsprechend abgeändert³⁾. Versetzt man Hydrazinhydrat (1 Mol.) tropfenweise unter Vermeidung starker Temperaturerhöhung mit Formaldehyd ($\frac{1}{5}$ Mol.) in 40-prozentiger Lösung und dampft auf dem Wasserbade

¹⁾ Diese Berichte **26**, 2360 [1893]. ²⁾ Ann. d. Chem. **238**, 239 [1895].

³⁾ Es war ja mit der Möglichkeit zu rechnen, daß in dem polymeren Formalazin das Formaldehydkondensationsprodukt des Triamidotrimethylentriamins vorliege.