

auch nach mehrstündigem Kochen mit Chromschwefelsäure die genannte Eigenschaft, ebenso eine polierte Quarzglasplatte nach dem Ausglühen.

Unsere Versuche über die K.-G. von Solen brachten notwendig eine Reihe von Erfahrungen über die Unterkühlbarkeit kolloider Lösungen und damit über die Größe der Keimbildungsgeschwindigkeit in ihnen: Ist die Flüssigkeit schwer zu unterkühlen, so ist die Keimbildungsgeschwindigkeit groß, kann man sie dagegen bis zu tiefen Temperaturen unterkühlen, ohne daß es zum Krystallisieren kommt, so ist die Keimbildungsgeschwindigkeit klein. Ein gewisser Zusammenhang zwischen der K.-G. und der Keimbildungsgeschwindigkeit schien vielfach hervortreten. So war auffallend, wie das V_2O_5 -Sol, entsprechend seiner großen K.-G. auch schwer zu unterkühlen war; es krystallisierte meist bei -4^0 von selbst, während sich reines Wasser bequem bis -5^0 unterkühlen ließ und erst bei -7 bis -8^0 merklich unbeständig wurde. Auffallend schwer zu unterkühlen war auch das Kupferoxyd-Sol. Andererseits wurde bei den langsam krystallisierenden Mastix-Suspensionen ein spontanes Krystallisieren nie beobachtet. Aber andere Versuche lehrten, daß Keimbildungsgeschwindigkeit und K.-G. doch unabhängig voneinander sind. So bedingt, wie Tabelle 4 zeigt, Seife eine Steigerung der K.-G., aber die Keimbildungsgeschwindigkeit schien trotzdem verkleinert zu sein, denn man konnte die Seifen-Lösungen leicht unterkühlen, spontane Krystallisation trat über -7^0 nicht ein.

Zusammenfassung.

Es wurde die Krystallisationsgeschwindigkeit (K.-G.) von Wasser und 22 wäßrigen Solen, bzw. Emulsionen und Suspensionen, bei Temperaturen zwischen -3 und -7^0 gemessen. Sie ließen sich in zwei Gruppen ordnen. Die Teilchen der einen Gruppe erniedrigten die Krystallisationsgeschwindigkeit, wie es die echt gelösten Stoffe durchweg tun, während die der anderen sie erhöhten. Zu der zweiten Gruppe gehörten durchweg Stoffe, deren Teilchen nichtkugelig waren, sei es stäbchen- oder blättchenförmig, während man bei der ersten Gruppe mit Teilchen rechnen durfte, die nicht merklich von der Kugelform abwichen.

26. Karl Freudenberg¹⁾ und Otto Huber: Die Verwandlung der *d*-Milchsäure in *l*-Alanin. (5. Mitteilung über sterische Reihen¹⁾.)

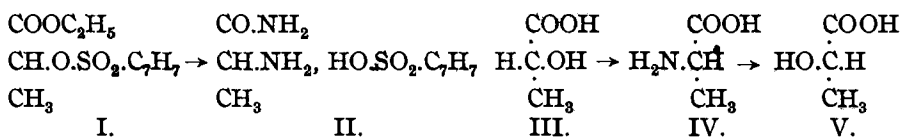
[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 27. November 1924.)

In der letzten Mitteilung¹⁾ wurde der Toluol-*p*-sulfonsäureester des Milchsäure-äthylesters (I) beschrieben. Er liefert mit alkohol. Ammoniak bei 20^0 , außer Toluolsulfo-milchsäureamid und toluol-sulfonsaurem Ammonium, reichliche Mengen von toluol-sulfonsaurem Alaninamid (II). Damit ist der Übergang einer Oxy-säure zur entsprechenden Amino-säure vollzogen. An den optisch aktiven Formen verläuft die Reaktion gleichzeitig mit einer Waldenschen Umkehrung, denn aus dem Antipoden der Fleisch-Milchsäure, nämlich der *d*(-)-Milchsäure (III) entsteht nach unserm Verfahren teilweise racemisiertes natürliches *l*(+)-Alanin (IV), das, wie unlängst festgestellt wurde, dieselbe Konfiguration wie die Fleisch-Milch-

¹⁾ 4. Mitteilung: K. Freudenberg und Fr. Rhino, B. 57, 1547 [1924].

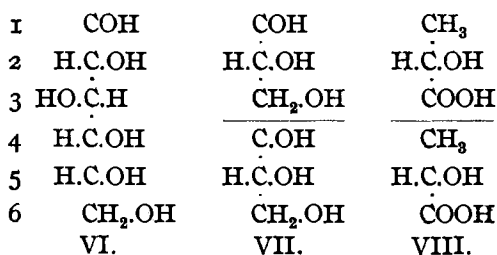
säure (V) aufweist¹⁾. Mit salpetriger Säure liefert dieses Alanin (IV) ohne Umkehrung *l*(+)-Milchsäure (Fleisch-Milchsäure, V).



Zur Erklärung der Bildung von Amino-säuren in der Pflanze stehen bisher zwei Möglichkeiten zur Verfügung: Die Streckersche Synthese aus Aldehyd, Ammoniak und Blausäure, sowie vor allem die Hydrierung der Imine von α -Ketosäuren. Als dritte Erklärung — wenn auch an Wahrscheinlichkeit hinter der zweiten zurückstehend — könnte wohl der neue Übergang ins Auge gefaßt werden; denn er verläuft bei gewöhnlicher Temperatur und mit Hilfsmitteln, die der Pflanze zur Verfügung stehen; sind doch Mineral-säure-ester von Oxyverbindungen in zahlreichen Beispielen bekannt.

Nach dem gleichen Verfahren gelingt die Synthese von neuen Amino-zuckern.

Bei dieser Gelegenheit sei auf eine Folgerung hingewiesen, die sich aus der vor einiger Zeit mitgeteilten Konfigurationsaufklärung der Milchsäure²⁾ ergibt und den bekannten natürlichen Übergang der Glucose in *l*(+)-Milchsäure (Fleisch-Milchsäure, VI) betrifft. Als Zwischenprodukt dieser Umwandlung wird der Glycerinaldehyd diskutiert. Die einfachste Formulierung wäre die in dem Schema V) und VII) wiedergegebene. Der so entstehende Glycerinaldehyd würde aber der *d*-Reihe angehören und müßte bei seiner Disproportionierung zur Milchsäure deren *d*-Form (III), also den Antipoden der Fleisch-Milchsäure liefern, wenn bei dem Zerfall das asym-



metrische Kohlenstoffatom 2 und 5 der Glucose unberührt bliebe. Es entsteht jedoch die *l*(+)-Milchsäure (V, Fleisch-Milchsäure), was nur damit erklärt werden kann, daß das Atom 2 und 5 eine inaktive Oxo-Stufe durchlaufen muß, die alsdann in eine asymmetrische Gruppe, nunmehr mit umgekehrter Konfiguration, verwandelt wird. Dies ist ein Beweis mehr für die Annahme, daß als Vorstufe für die Milchsäure eine Oxo-Verbindung von der Art des Methylglyoxals oder des α, α' -Dioxy-acetons angenommen werden muß. Ein Übergang der Glucose in Fleisch-Milchsäure, bei dem die Asymmetrie der Atome 2 und 5 erhalten bliebe, müßte nach dem Schema VI und VIII gedeutet werden und ist höchst unwahrscheinlich.

¹⁾ s. S. 148.

²⁾ B. 55, 1340, 1404 [1922].

Beschreibung der Versuche.

Toluolsulfo-milchsäure-äthylester.

Zur Darstellung³⁾ werden auf 5 g Milchsäure-ester und 11 g Toluol-sulfochlorid 20 g Pyridin verwendet. Ausbeute 8 g; Sdp.₂ 158–160°. Die Drehung des aktiven Esters wurde etwas höher als damals gefunden; $\alpha_{578}^{15} = + 53.5^{\circ}$; $\alpha_{546}^{15} = + 60.7^{\circ}$ (100-mm-Rohr).

Einwirkung von Ammoniak.

Der Ester wird mit dem dreifachen Volumen absol. Alkohols verdünnt und bei -10° mit Ammoniak gesättigt. Die Lösung bleibt verschlossen 3 Tage bei 18° stehen; falls sich Krystalle von toluol-sulfonsaurem Ammonium abgeschieden haben, wird davon abgossen. Die Flüssigkeit wird bei 45° im Vakuum von Alkohol und Ammoniak befreit, der Rückstand mit kaltem Wasser durchgeschüttelt und das Toluolsulfo-milchsäure-amid durch Filtration entfernt. Das Filtrat wird bei Unterdruck eingedampft und der Rückstand aus wenig absol. Alkohol umkrystallisiert. Etwa noch vorhandenes Ammoniumsalz krystallisiert zuerst und wird entfernt; aus der Mutterlauge krystallisiert alsdann, insbesondere auf Zusatz von Äther, das toluol-sulfonsaure Alanin-amid. Das aktive Salz ist leichter löslich als das inaktive. Schmelzpunkt des aktiven bei 155°; des inaktiven bei 213–214°. Aus reinem Amid des natürlichen *l*(+)-Alanins hergestelltes toluol-sulfonsaures Salz schmilzt bei 162°. Die Mischprobe mit unserm aktiven Salz schmolz bei 155°.

Das reine toluol-sulfonsaure *l*-Alanin-amid wurde in Wasser polarisiert

$$[\alpha]_{578}^{17} = \frac{+ 0.93^{\circ} \times 2.465}{0.428 \times 1.048 \times 1.00} = + 5.11^{\circ}.$$

Die Drehung bei $\lambda = 546$ beträgt $+ 5.03^{\circ}$.

Das aus Milchsäure hergestellte Präparat zeigte $[\alpha]_{578}^{17} = + 3.22^{\circ}$; bei $\lambda = 546$: $+ 3.09^{\circ}$.

$C_{10}H_{16}O_4N_2S$ (260.26). Ber. S 12.32, N 10.77. Gef. S 12.33, N 10.84 (aus *l*(+)-Alanin), S 12.61, N 10.65 (aus *d*(–)-Milchsäure), N 10.45, 10.56 (aus *d*, *l*-Milchsäure).

³⁾ B. 57, 1553 [1924]. Auf S. 1551 ist der optische Schwerpunkt des bei der Polarisation verwendeten roten Lichtes mit 649 angegeben. Die Nachprüfung mit einem geeigneteren Quarzblättchen hat jetzt ergeben, daß der optische Schwerpunkt bei 633 liegt. Das blaue Licht ist völlig rein (434 statt 444). Für die Ausrechnungen auf S. 1556/57 ergeben sich im Rot und Blau sehr geringe Abänderungen, die auf das Gesamtergebnis ohne Einfluß sind.