

zeigt eine glatte, feste Oberfläche. Wegen der Giftigkeit des Äthylenimins muß seine Zubereitung unter einem gutziehenden Abzuge erfolgen. Das Papier wurde mit hervorragendem Erfolg zur Trennung isomerer Säuren der aromatischen Reihe (deren R_F -Werte sehr weit auseinander liegen) angewandt. Es wurden so getrennt die 3 isomeren Phthalsäuren, Nitrobenzoesäuren, Hydroxybenzoesäuren und Nitrophenole (s. Tab.). Der Nachweis erfolgt am besten im UV-Licht (254 $m\mu$).

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

β -Aminoäthyl-cellulose-Papier

Ein Bogen Whatman-Papier Nr. 1 wird in 9 cm breite und 60 cm lange Streifen geschnitten und über Nacht mit einem Gemisch aus Eisessig und Benzolsulfonsäure (200:10) vorbehandelt. Nach 2stdg. Trocknen an der Luft rollt man die vorbehandelten Streifen nacheinander spiralförmig auf und bringt sie in ein 2-l-Einkochglas mit durchbohrtem Deckel und aufgesetztem Rückflußkühler. Sie werden darin 2 Stdn. bei 55° im Thermostaten mit einem Gemisch von 1 l Dioxan, 100 ccm Äthylenimin und 5 Tropfen Überchlorsäure behandelt. Nach dem Abgießen des Gemisches wird das Papier 2 mal mit Methanol und darauf gründlich mit Wasser ausgewaschen. Anschließend wäscht man mit einer 1-proz. Ammoniaklösung und trocknet die Papiere bei 80°. — Das so dargestellte β -Aminoäthyl-cellulose-Papier ist gleichmäßig veräthert und zeigt eine glatte, feste Oberfläche. Der N-Gehalt wurde zu 3 % ermittelt.

Die Trennung der isomeren Phthalsäuren, Hydroxybenzoesäuren, Nitrobenzoesäuren und Nitrophenole wurde in üblicher Weise aufsteigend ausgeführt. Die Ergebnisse finden sich in der Tabelle.

FRITZ MICHEEL und WOLFGANG BUSSE

Über einen Abbau des Serins zu Brenztraubensäure

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster (Westf.)

(Eingegangen am 14. Februar 1958)

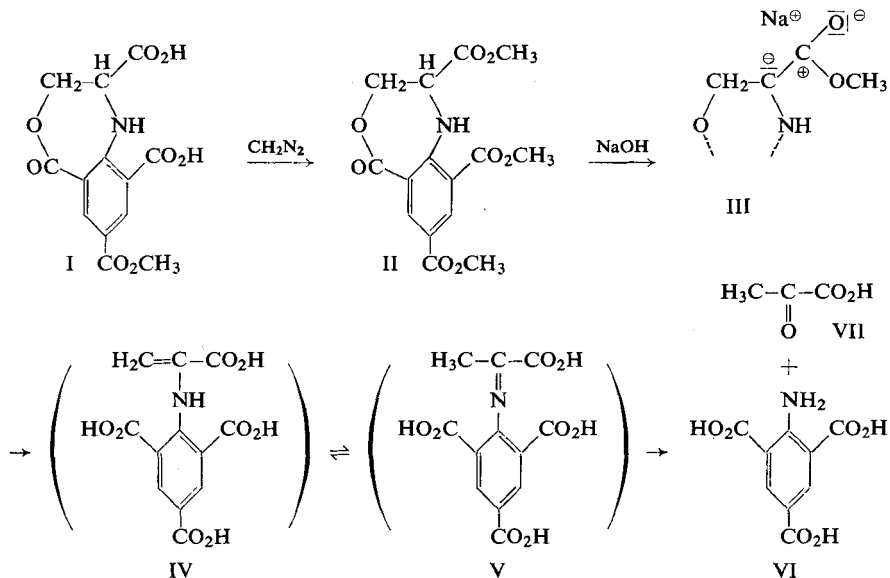
Das Lacton des *N*-[6-Carboxy-2,4-bis-carbomethoxy-phenyl]-DL-serin-methyl-esters (II) geht beim Behandeln mit verd. Lauge in hoher Ausbeute in Brenztraubensäure und 1-Amino-benzol-tricarbonsäure-(2,4,6) (Aminotrimessigsäure) (VI) über.

Nach bisherigen Beobachtungen bildet sich aus Serin beim Zersetzen mit Alkali¹⁾ in geringen Mengen Brenztraubensäure. Bei energischer Einwirkung von Acetanhydrid auf Serin erhielten M. BERGMANN und D. DELIS²⁾ 24% Brenztraubensäure

¹⁾ TH. WIELAND und L. WIRTH, Chem. Ber. **82**, 468 [1949].

²⁾ Liebigs Ann. Chem. **458**, 76 [1927].

(als Phenylhydrazon). Im Laufe unserer Untersuchungen über die Umsetzungsprodukte der Aminosäuren mit 1-Fluor-benzol-tricarbonsäure-(2.4.6)-trimethylester (Fluortrimesinsäure-trimethylester³⁾) stellten wir auch das *N*-[2.4.6-Tricarboxyphenyl]-Derivat I des DL-Serins her. Dieses bildet sich, wenn der Trimethylester der Fluortrimesinsäure bei Gegenwart von Natriumhydrogencarbonat mit DL-Serin umgesetzt wird. Dabei wird eine *o*-ständige Carbomethoxygruppe verseift, während die zweite *o*-ständige mit der Hydroxylgruppe des Serinesters einen Lactonring bildet.



Mit Diazomethan werden die beiden freien Carboxylgruppen von I verestert, und man erhält den Trimethylester II. Alle analytischen Daten und das Verhalten beweisen die Formeln I und II. I ist eine zweibasige Säure, II ist neutral. Jedoch werden diese Formeln noch auf anderem Wege bewiesen. Behandelt man II mit $n\text{NaOH}$ in der Wärme, so zerfällt es leicht in Brenztraubensäure (VII) und Amino-trimesinsäure (VI). VI wird in einer Ausbeute von über 90% d. Th., VII als Phenylhydrazon in einer Ausbeute von bisher über 52% d. Th. erhalten. Da die I entsprechende freie Säure ebenso wie die bisher untersuchten Trimesinsäurederivate anderer Aminosäuren³⁾ unter den gleichen Bedingungen völlig stabil ist, ist es wahrscheinlich, daß die mesomere Form III des Esterenolats von II für die Reaktion in Alkali maßgebend ist. Aus dieser dürfte sich zunächst durch β -Eliminierung ein Derivat der α -Amino-acrylsäure (IV) bilden. Dieses erfährt über die Ketiminform V Verseifung zu VI und VII.

Wir danken dem FONDS DER CHEMIE für seine finanzielle Unterstützung.

³⁾ F. MICHEEL und W. BUSSE, Chem. Ber. 90, 2049 [1957].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Lacton des N-[2.6-Dicarboxy-4-carbomethoxy-phenyl]-DL-serins (I): 1.35 g Fluortrimesinsäure-trimethylester werden zugleich mit 1 g NaHCO_3 in 40 ccm Wasser/Methanol (1:1) gegeben und 0.6 g *DL-Serin* eingetragen. Nach ca. 1 stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade wird die Lösung i. Vak. auf ca. 10 ccm eingeengt. Nach dem Erkalten wird angesäuert und vom abgeschiedenen Sirup dekantiert. Der Rückstand wird beim Verreiben mit Wasser kristallin und wird abgesaugt. Aus den beiden Mutterlaugen erhält man weiteres Kondensationsprodukt. Aus Dioxan/Benzin erhält man 1.5 g (84 % d. Th.) Kondensationsprodukt, das auch nach dem Umkristallisieren sein Schmelzintervall ca. 110–140° behält.

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}_8$ (309.2) Ber. C 50.49 H 3.59 N 4.53 OCH_3 10.0 Äquiv.-Gew. 154.6
Gef. C 50.30 H 4.44 N 4.40 OCH_3 11.5 Äquiv.-Gew. 153.0

Lacton des N-[6-Carboxy-2.4-bis-carbomethoxy-phenyl]-DL-serin-methylesters (II): 1 g I wird in Methanol mit überschüss. Diazomethan in Äther versetzt. Nach 4 stdg. Aufbewahren im Kühlschrank hat sich ein Kristallinat abgeschieden. Die Lösung wird ohne Rücksicht auf den Niederschlag i. Vak. auf die Hälfte eingeengt, der Niederschlag abgesaugt und mit einer Lösung von Natriumhydrogencarbonat gewaschen. Umkristallisiert wird mehrmals aus Methanol. Ausb. 65 % d. Th. Schmp. 178–181° (Erweichen ab 150°).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_8$ (337.3) Ber. C 53.41 H 4.48 N 4.16 OCH_3 27.6
Gef. C 53.90 H 4.77 N 4.17 OCH_3 27.0

Bildung von Brenztraubensäure aus II: 250 mg II werden unter Stickstoff in 10 ccm *n* NaOH eingetragen und 30 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen und Zugeben von 5 ccm Wasser und 7 ccm 10-proz. Schwefelsäure fällt die Aminotrimesinsäure (VI) aus. Sie wird über Nacht im Eisschrank vollständig abgeschieden und abgesaugt. Ausb. 143 mg (93 % d. Th.). Zers.-Punkt 323° (aus Wasser); Mischprobe, Analyse und Äquiv.-Gewicht beweisen das Vorliegen von VI. Das Präparat wird mit Diazomethan in den Trimethylester vom Schmp. und Misch-Schmp. 189.5–191.5°⁴⁾ übergeführt.

Die obige, von der Aminotrimesinsäure abgesaugte Lösung wird mit Natriumcarbonat und Natriumacetat auf p_{H} 3–4 gebracht, 300 mg Phenylhydrazin-hydrochlorid hinzugegeben und geschüttelt. Es scheidet sich das Brenztraubensäure-phenylhydrazon ab. Nach mehrstündigem Aufbewahren im Eisschrank wird abgesaugt und der Niederschlag einmal aus Wasser und mehrmals aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 64 mg (52 % d. Th.) reinstes Phenylhydrazon vom Schmp. und Misch-Schmp. 175–178° (Zers.). Die im Vergleich zur Aminotrimesinsäure geringere Ausbeute erklärt sich aus dem Gang der Isolierung.

⁴⁾ A. QUILICO, C. CARDANI und F. PIOZZI, Gazz. chim. ital. **83**, 179 [1953].