

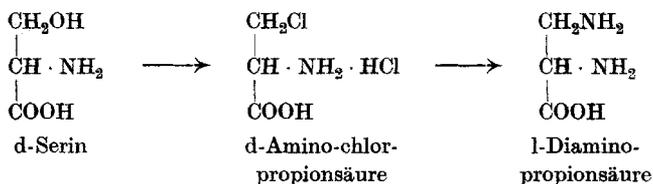
Über die Konfiguration von Aminosäuren II¹⁾

von

P. Karrer.

(23. IX. 23.)

Zusammen mit *A. Schlosser* habe ich kürzlich¹⁾ das natürliche l-Asparagin zur d-Diamino-propionsäure abgebaut und so für diese beiden Aminosäuren identische Konfiguration nachgewiesen. Jetzt ist es gelungen, d-Serin über die aktive 2-Amino-3-chlorpropionsäure in l-Diamino-propionsäure zu verwandeln. Der Umsatz erfolgt mit flüssigem Ammoniak. Da bei der Reaktion kein Eingriff am asymmetrischen Kohlenstoff stattfindet, so ist durch die Überführung von d-Serin in l-Diamino-propionsäure für diese beiden Körper die gleiche Konfiguration bewiesen:



Dieselbe Konfiguration wie das natürlich vorkommende l-Serin²⁾ hat somit die d-Diamino-propionsäure; da diese konfiguratив dem natürlichen l-Asparagin und der natürlichen l-Asparaginsäure entspricht¹⁾, andererseits *E. Fischer* und *Raske*³⁾ zeigen konnten, dass natürliches d-Alanin und natürliches l-Cystin dieselbe Konfiguration wie l-Serin haben, so ist nunmehr für die folgenden, im Eiweiss natürlich vorkommenden Aminosäuren dieselbe Konfiguration sicher gestellt:

d-Alanin, l-Serin, l-Cystin, l-Asparagin und l-Asparaginsäure. Andererseits haben *E. Waser* und *M. Lewandowsky*⁴⁾ durch Umwandlung des natürlichen l-Tyrosins in natürliches l-Dioxy-phenylalanin

¹⁾ Helv. **6**, 411 (1923).

²⁾ B. **40**, 1501 (1907).

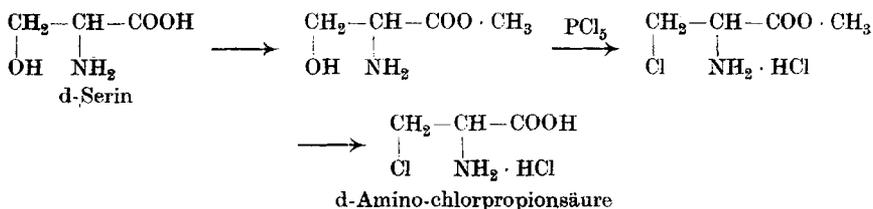
³⁾ B. **40**, 3717 (1907); **41**, 893 (1908).

⁴⁾ Helv. **4**, 657 (1921).

diese beiden Aminosäuren konfiguratив verknüpft. Es gewinnt daher immer mehr den Anschein, als ob allgemein den natürlichen Aminosäuren gleiche Konfiguration zukommt¹⁾; wenigstens ist bisher keine Ausnahme beobachtet worden.

Experimentelles.

Aus d-Serin²⁾ wurden d-Serin-methylester-chlorhydrat, d-2-Amino-3-chlorpropionsäure-methylester-chlorhydrat und d-2-Amino-3-chlorpropionsäure-chlorhydrat in derselben Weise hergestellt, wie dies von *E. Fischer* und *Raske* für die entsprechenden l-Verbindungen beschrieben worden ist³⁾.



An den Körpern der d-Reihe beobachteten wir dieselben Eigenschaften, die für die l-Verbindungen angegeben sind, natürlich entgegengesetzte Drehung.

1 gr der d-2-Amino-3-chlorpropionsäure wurde in trockenem Zustand in einer Bombenröhre mit 5 gr flüssigem Ammoniak eingeschmolzen und die Röhre 3 Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Nach dem Öffnen liess man das Ammoniak verdunsten, spülte den Röhreninhalt mit 4 cm³ Wasser aus, machte mit einigen Tropfen konz. Salzsäure kongosauer und setzte hierauf das fünffache Volumen absoluten Alkohol zu. Nach wenigen Augenblicken begann das l-Di-amino-propionsäure-chlorhydrat auszukristallisieren.

Ausbeute 0,15 gr. Es zeigte sogleich den richtigen Smp. von 243—245° (unter Zersetzung) und die übrigen charakteristischen Eigenschaften dieses Salzes. Die Polarisation ergab $[\alpha]_D^{18} = -18,1^\circ$ (Wasser).

¹⁾ Das d-Asparagin, das in Wicken aufgefunden wurde, tritt bekanntlich seiner Menge und Bedeutung nach hinter dem l-Asparagin stark zurück.

²⁾ Inaktives Serin haben wir nach der Vorschrift von *Leuchs* und *Geiger*, *B. 39*, 2645 (1906), bereitet, doch ist es uns nicht möglich, die Angaben über die Ausbeuten die in unseren Versuchen immer klein waren, zu bestätigen.

³⁾ *B. 40*, 3717 (1907).

Die Verbindung enthält also eine geringe Beimengung des Racemates, denn die optisch reine l-Form hat die spez. Drehung $-24,9^{\circ}$.

0,00283 gr Subst. gaben $0,495 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (17° , 728 mm)

$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$ Ber. N 19,85% Gef. N 19,72%

Die unter der Einwirkung des Ammoniaks eingetretene geringe Racemisierung ist natürlich für die Ermittlung der konfigurativen Beziehung ohne Belang. Die Ausbeute an Diamino-propionsäure liesse sich wahrscheinlich bei längerer Ammoniakwirkung verbessern; doch haben wir, gerade im Hinblick auf die mögliche Racemisierung, auf Kosten der Ausbeute einer kürzeren Reaktionsdauer den Vorzug gegeben.

Herrn Dr. M. Staub bin ich für geschickte Hilfe zu Dank verpflichtet.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Versuche zur Photolyse der Kohlensäure

von

Emil Baur und P. Büchi.

(1. X. 23.)

Die gegenwärtige Mitteilung schliesst sich an die gleichbetitelt von E. Baur und A. Rebmann an, die vor einem Jahr in diesen Akten¹⁾ erschienen ist. Es ist dort die von englischen Autoren behauptete Reduktion der Kohlensäure durch die Sole des Uranoxyds und Eisenoxyds mit negativem Erfolge nachgeprüft worden, und es wurde auch Bezug genommen auf den Befund von E. C. C. Baly, Heilbron und Barker²⁾, wonach das sichtbare Licht diese Reduktion vermittelt wässriger Lösungen von Malachitgrün und anderen Farbstoffen hervorbringe. Auf diese Angaben, auf die inzwischen von Baly³⁾ mehrfach besonderes Gewicht gelegt wurde, kommen wir jetzt zurück.

Zwar ist die Darstellung am angegebenen Orte nur eine summarische; sie vermeidet eine ins Einzelne gehende Versuchsbeschreibung.

¹⁾ Helv. 5, 828 (1922). ²⁾ Soc. 119, 1025–1035 (1921).

³⁾ Siehe Réunion Internat. de chim., Utrecht, Juni 1922. — R. 41, 528 (1922). — Nature, 129, 344 (1922). — Journ. Soc. Dyers and Col. 38, 4 (1922). — Ch. Z. 46, 567 (1922), schreibt: „Englische Tageszeitungen sprechen bereits in starker Übertreibung von einer vollständigen Umwälzung in der Nahrungsmittelherstellung und von einer Ausschaltung der Landwirtschaft“.