

Grössere Krystalle wurden erhalten, als die Lösung vor dem Abdampfen mit etwas kaustischem Kali vermischt wurde. Nach zwei Versuchen betrug der Wassergehalt dieser Krystalle 17,05 und 16,8 Proc., übereinstimmend mit der Formel $2 \text{KO} \cdot \text{C}_2\text{O}_4 + 3 \text{aq}$. Ich glaube nach diesen Versuchen und Bestimmungen annehmen zu dürfen, dass ein kohlensaures Kali mit 4 Aeq. Krystallwasser nicht existirt.

IV. Ueber das Serin.

Von

Dr. Emil Cramer aus Hamburg.

Ich habe in einer frühern Abhandlung über die Bestandtheile der Seide ¹⁾ mitgetheilt, dass bei der Zersetzung des Seidenleims durch Schwefelsäure ein dem Glycin ähnlicher aber davon abweichend zusammengesetzter Körper entsteht, den ich unter dem Namen „Serin“ kurz beschrieben habe.

Um das Serin in grösserer Menge darzustellen, kann man sich einer rohen Seidenleimlösung bedienen. Die anzuwendende Seide wird, wie dieses in den Färbereien zum Entschälen geschieht, im Sack gedämpft, bis die Oberfläche hinreichend erweicht ist, worauf man sie kurze Zeit in siedendes Wasser einträgt. Um eine genügend concentrirte Leimlösung zu erhalten, behandelt man mehrere Portionen Seide

¹⁾ Diese Vierteljahrsschrift, VIII. 35.

mit derselben Quantität Wasser oder man verdampft die Lösung bis zur gewünschten Concentration. Darauf wird sie mit $\frac{1}{4}$ ihres Volumens Schwefelsäure vermischt und unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht. Je länger die Kochung fortgesetzt wird, um so mehr vermindert sich die neben den krystallinischen Producten auftretende syrupförmige Materie, niemals verschwindet diese aber soweit, wie beim Kochen des Fibroins mit verdünnter Schwefelsäure. Hat man eine grössere Quantität Seidenleim in Arbeit genommen, so ist ein etwa 24-stündiges Kochen anzurathen, um die syrupförmigen Stoffe, welche die Krystallisation der Producte sehr erschweren, möglichst zu beseitigen.

Die Flüssigkeit wird nun mit Kalk übersättigt, filtrirt und während des Abdampfens von Zeit zu Zeit mit Schwefelsäure genau neutralisirt. Aus der hinreichend concentrirten Lösung schiessen zunächst Tyrosin und Gyps an, nach weiterem Verdampfen erscheinen die zu Drusen verwachsenen Krystalle des Serins und zuletzt krystallisirt aus der syrupförmigen Mutterlauge Leucin in mässiger Menge. — Glycin wurde bei der Zersetzung des reinen Seidenleims nicht beobachtet; es ist übrigens zu beachten, dass sich das Glycin schon in ungefähr 4 Theilen Wasser auflöst, und dass also kleine Glycinmengen durch die hygroskopische Beschaffenheit der Mutterlauge am Krystallisiren gehindert werden konnten.

Zur Reinigung wurde das erhaltene Serin in kaltem Wasser gelöst, von etwas ungelöst bleibendem Tyrosin abfiltrirt und durch Behandeln mit Barytwasser und hernach mit kohlensaurem Ammoniak von einer Spur Gyps befreit. Das beim Verdampfen einer so

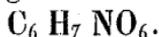
gereinigten Lösung anschliessende Serin enthält gewöhnlich noch einen röthlichen Farbstoff, wodurch die Krystalle das Ansehn von Manganoxydulsalzen erhalten. Zur Entfernung des Farbstoffes vermischt man die Lösung mit einigen Tropfen Bleiessig, filtrirt und verdampft das mit Schwefelwasserstoff entbleite Filtrat zur Krystallisation.

Das reine Serin krystallisirt in farblosen, dem klinorhombischen System angehörenden Krystallen, die bei langsamem Anschliessen eine ziemlich bedeutende Grösse erreichen können. Häufig erhält man sie zu Drusen oder Krusten verwachsen. Sie sind hart und spröde, lösen sich in 24,2 Theilen Wasser von 20°, reichlicher in heissem, und sind in Weingeist und Aether unlöslich. Die wässrige Lösung besitzt einen schwach süsslichen Geschmack und ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Die Krystalle sind wasserfrei. Stark erhitzt zersetzen sie sich unter Bräunung und Entwicklung eines Geruchs nach verbrennendem Horn.

0,3670 Grm. Serin gaben bei der Verbrennung 0,4581 Grm. Kohlensäure und 0,2208 Grm. Wasser.

0,2202 Grm., mit Natronkalk verbrannt, gaben eine Quantität Salmiak, aus welcher 0,3015 Grm. Chlorsilber gefällt wurden.

Diese Bestimmungen führen zu der Formel



		berechnet		gefunden
6 Aeq.	Kohlenstoff	36	34,28	34,12
7	„ Wasserstoff	7	6,66	6,68
1	„ Stickstoff	14	13,33	13,35
6	„ Sauerstoff	48	45,73	45,85
		105	100,00	100,00.

Das Serin unterscheidet sich in der Zusammensetzung vom Alanin nur durch 2 Aeq. Sauerstoff, welche es mehr enthält, und wie dieses kann es sich mit Basen und mit Säuren verbinden.

Kocht man eine Serinlösung mit Kupferoxydhydrat oder selbst mit geglühtem Kupferoxyd, so wird das Kupfer gelöst, und man erhält eine tiefblaue Flüssigkeit, aus der beim Erkalten tief gefärbte, dem Glycinkupfer und Alaninkupfer ähnliche Krystalle anschliessen. — Nach den schon früher mitgetheilten analytischen Resultaten¹⁾ stimmt die Zusammensetzung dieser Serinverbindung mit der Formel $C_6 H_6 Cu NO_6$ überein.

Auch mit Silber kann sich das Serin in ähnlicher Weise verbinden, aber die Verbindung ist schwer rein zu erhalten, indem sich die Lösung beim Abdampfen und bei Einwirkung des Lichtes partiell unter Reduction von Silber zersetzt.

Kocht man eine Serinlösung mit kohlensaurem Baryt, so bildet sich unter Entwicklung von Kohlensäure eine alkalisch reagirende Barytverbindung, die aber nicht von constanter Zusammensetzung zu erhalten war.

In verdünnten Mineralsäuren löst sich das Serin weit leichter als in Wasser, ohne dieselben zu neutralisiren. Die Verbindungen sind krystallisirbar, zersetzen sich aber ziemlich leicht.

Löst man Serin in concentrirter Salzsäure und stellt die Lösung zur Verdunstung unter eine Glocke neben Kalk und Schwefelsäure, so krystallisirt salzsaures Serin: $C_6 H_7 NO_6 HCl$, in concentrisch gruppirten, farblosen, glänzenden Nadeln, deren Zusam-

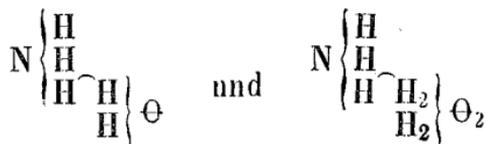
¹⁾ Diese Vierteljahrsschrift, VIII. 58.

mensetzung vollständig mit der Formel übereinstimmte. Die Verbindung ist in Wasser äusserst leicht löslich, wenig im Weingeist. Wird die Lösung im Wasserbade verdunstet, so verliert sie einen Theil der Säure. Eine Verbindung dieses Salzes mit Platinchlorid scheint nicht zu existiren.

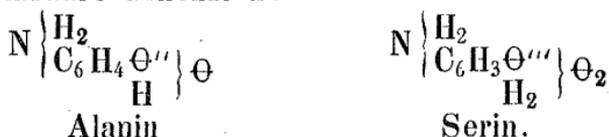
Salpetersaures Serin: $C_6H_7NO_6.HO, NO_5$, erhielt ich durch Fällen des salzsauren Salzes mit salpetersaurem Silber, Behandeln des Filtrats mit Schwefelwasserstoff, um einen geringen Silberüberschuss zu entfernen, und Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure und Kalk, bis das Gewicht constant war. Das Salz krystallisirt in sehr leicht löslichen mikroskopischen Nadeln.

Auch ein krystallinisches schwefelsaures Salz habe ich dargestellt, während es mir nicht gelang, eine Verbindung mit Essigsäure zu erhalten.

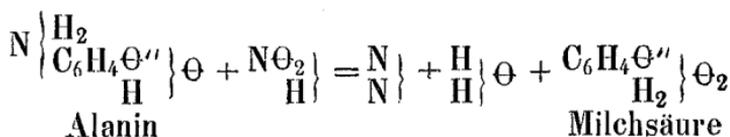
Das Serin ist dem Mitgetheilten zufolge offenbar ein dem Alanin nahestehender Körper. Beide lassen sich vom combinirten Typ Ammoniak + Wasser ableiten,



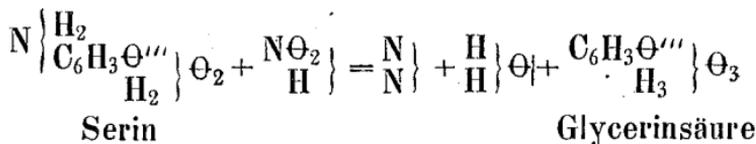
wenn wir im Alanin das zweiatomige Radikal der Milchsäure, im Serin das dreiatomige Radikal der Glycerinsäure annehmen:



Da nun das Alanin bei der Behandlung mit salpetriger Säure Milchsäure liefert,



so stand zu erwarten, dass das Serin unter gleichen Umständen in Glycerinsäure übergehen werde :



Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt. — Eine wässrige Serinlösung wurde bei guter Abkühlung so lange mit salpetriger Säure behandelt, bis keine Gasentwicklung mehr stattfand. Dann wurde die Lösung in einer flachen Schale der freiwilligen Verdunstung überlassen und der syrupförmige Rückstand einige Male in Weingeist aufgenommen und zur Trockne verdampft. Die Glycerinsäure blieb in Form eines zähen Syrups zurück, der über Schwefelsäure gestellt keine Neigung zum Krystallisiren zeigte und an der Luft begierig Wasser anzog. Beim Erhitzen auf Platinblech entwickelte sich ein Geruch ähnlich dem von verbrennendem Zucker.

Für die Analyse wurde das Kalksalz dargestellt. Es schoss in warzenförmigen Krystallaggregaten an, die in Wasser leicht löslich, in Weingeist unlöslich waren.

0,381 Grm. der lufttrocknen Krystalle veränderten ihr Gewicht nicht über Schwefelsäure und lieferten durch Fällen mit Oxalsäure und Glühen des Niederschlages 0,1315 Grm. kohlensauren Kalk = 13,81 Proc. Calcium.

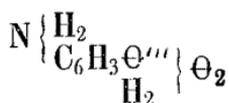
Die Formel des glycerinsäuren Kalks: $C_6H_5CaO_8$
 + 2 aq. verlangt 13,98 Proc.

Als die Lösung des Kalksalzes mit Bleiessig vermischt wurde, entstand ein weisser Niederschlag, der sich in Essigsäure leicht auflöste. Salpetersaures Silber brachte keine Fällung hervor; beim Kochen schied sich metallisches Silber ab.

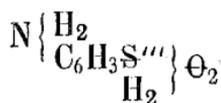
Diese Reactionen und die Analyse des Kalksalzes lassen keine Zweifel darüber, dass die aus dem Serin erhaltene Säure in der That Glycerinsäure war.

Da Glycerinsäure und Milchsäure in naher Beziehung zu einander stehen, und die erste sich in die letzte umwandeln lässt, so steht zu erwarten, dass durch reducirende Einflüsse sich auch das Serin in Alanin wird überführen lassen.

Auch Serin und Cystin scheinen nahverwandte Körper zu sein; beide unterscheiden sich in der Zusammensetzung nur durch 1 At. Schwefel, welches das Cystin an der Stelle von Sauerstoff enthält. Das Verhältniss, in welchem beide Körper zu einander stehen, dürfte sich durch folgende Formeln ausdrücken lassen:



Serin



Cystin

Professor Städeler, unter dessen Leitung ich die vorliegende Untersuchung ausgeführt habe, ist gegenwärtig mit Versuchen beschäftigt, welche die Umwandlung des Serins in Alanin und Cystin zum Zweck haben.

In meiner oben citirten Abhandlung über die Bestandtheile der Seide ist auch eines süss schmeckenden krystallinischen stickstoffhaltigen Körpers erwähnt

worden, der sich bei Kochung des Fibroins mit Schwefelsäure neben Tyrosin und Leucin gebildet und in der Form grosse Aehnlichkeit mit dem Inosit hatte. Ich habe jetzt diesen Körper in grösserer Menge dargestellt und analysirt.

0,3538 Grm. der lufttrocknen Krystalle gaben bei der Verbrennung 0,419 Grm. Kohlensäure und 0,2157 Grm. Wasser.

0,245 Grm. lieferten, mit Natronkalk verbrannt, eine Quantität Salmiak, aus welcher 0,461 Grm. Chlorsilber erhalten wurden.

Diese Analyse führt zu der Formel des Glycins:



	berechnet		gefunden
4 Aeq. Kohlenstoff	24	32,00	32,12
5 „ Wasserstoff	5	6,67	6,78
1 „ Stickstoff	14	18,66	18,36
4 „ Sauerstoff	32	42,67	42,74
	75	100,00	100,00

Ferner hinterliess die lufttrockne Kupferverbindung beim Verbrennen 34,32 Proc. Kupferoxyd, entsprechend der Formel: $C_4H_4CuNO_4 + aq$, welche 34,61 Proc. Kupferoxyd verlangt. — Auch die Löslichkeit des erhaltenen Glycins in Wasser stimmte mit aus Hippursäure dargestelltem Glycin überein, während das Ansehen der Krystalle auch nach mehrfachem Umkrystallisiren etwas abweichend war.

Wie es scheint, bildet sich das Glycin aus dem Fibroin hauptsächlich erst bei längerem Kochen mit Schwefelsäure. Bei ungenügendem Kochen erhält man neben etwa 8 Proc. Tyrosin und sehr viel Leucin eine ansehnliche Menge eines süss schmeckenden

Syrups; wird die Kochung genügend lange fortgesetzt, so verschwindet die syrupförmige Materie bis auf ein Minimum, man erhält fast nur krystallinische Producte, von denen Leucin und Glycin den Hauptbestandtheil ausmachen. Beide kommen in etwa gleicher Menge unter den Zersetzungsproducten des Fibroins vor, in etwa 5mal grösserer Menge wie das Tyrosin.

Eine Reise nach der Mac-Keans-Insel.

Von

Dr. Eduard Gräffe.

Mittwoch den 5. November 1863 verliess ich in Begleitung meiner Frau den Hafen von Apia in der Hamburger Bark „Alster“ Cap. Hansen. Mit günstiger Brise kamen wir schon den zweiten Tag in Sicht von Gente Hermosa (Swins-island). Diese kleine Insel ist ganz mit Cocospalmen bedeckt und wir konnten ohngefähr fünf grössere Häuser unterscheiden. Vier Tage später kamen wir, ohne weiter ein Eiland der Unionsgruppe gesehen zu haben, in Sicht von Mac-Keans-Insel, in der Phönixgruppe der Südsee gelegen. Sie erhebt sich so wenig über das Meer, dass wir nur noch wenige Meilen von ihr entfernt waren, als sie wie eine weisse rundliche Klippe aus dem Ocean auftauchte.

Eine Menge Seevögel, die überhaupt seit unserm Eintritt in die Phönixgruppe unsere täglichen Begleiter