

zur Verbesserung des Krapps beiträgt, man dieses in weit kürzerer Zeit erreichen könnte. Es wäre hierzu nur nöthig, Krapp mit Wasser unter Zusatz von wenig Hefe anzurühren und diese Mischung im Sommer einige Tage stehen zu lassen. Nach Beendigung der Gährung müßte der Krapp abgewaschen und getrocknet werden.

Als Resultate der vorstehenden Untersuchung glauben wir hervorheben zu müssen :

1) der Krapp enthält zwei rothe Farbstoffe, *Alizarin* und *Purpurin* ;

2) die Formel des *Alizarins* ist :  $C_{20} H_6 O_6$  , die des *Purpurins* :  $C_{18} H_6 O_6$  ;

3) *Alizarin* geht bei der Gährung des Krapps in *Purpurin* über ;

4) *Alizarin* und *Purpurin* liefern, durch Oxydation mit Salpetersäure, *Phtalsäure* ;

5) *Alizarin* und *Purpurin* färben mit Thonerde gebeitztes Zeug schön roth; das *Purpurin* färbt mehr hochroth, die *Alizarinfärbung* besitzt einen bläulichen Ton.

6) Die *Chlornaphtalinsäure* ist *gechlortes Alizarin*.

---

## Ueber die künstliche Bildung der Milchsäure und einen neuen, dem Glycocoll homologen Körper; von *Adolph Strecker*.

---

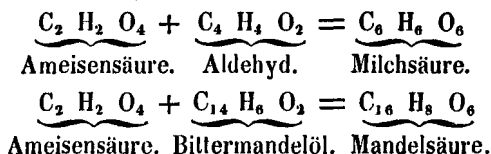
Die Untersuchungen von Engelhardt \*) und von Städeler \*\*) über die Verwandlungen der Milchsäure haben er-

---

\*) Diese Annalen Bd. LXX, S. 241.

\*\*) Ebendasselbst Bd. LXIX, S. 333.

geben, dafs Aldehyd — oder daraus abstammende Verbindungen — eines der gewöhnlichsten Producte dieser Säure ist. Schon früher hatte Liebig \*) die Beobachtung gemacht, dafs die Milchsäure bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure, oder auch mit Bleihyperoxyd, reichliche Mengen von Aldehyd liefert, wobei gleichzeitig Kohlensäure auftritt. Es schien hiernach nicht unwahrscheinlich, dafs die Milchsäure eine gepaarte Verbindung von Aldehyd mit Ameisensäure sey, ähnlich wie die Mandelsäure als eine gepaarte Verbindung von Ameisensäure mit dem Aldehyd der Benzoësäure betrachtet werden kann :



Bekanntlich zerfällt die Mandelsäure bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln in ähnlicher Weise in Kohlensäure, Wasser und Bittermandelöl.

Die Mandelsäure entsteht durch Vereinigung von Bittermandelöl mit Ameisensäure in statu nascenti, indem man letztere Säure durch Einwirkung von Salzsäure auf Blausäure bei Gegenwart von Bittermandelöl erzeugt. Es schien hiernach die Möglichkeit vorhanden, bei Ersetzung des Bittermandelöls durch Aldehyd, in Folge derselben Reaction, Milchsäure zu erhalten. Der Versuch hat in der That der Voraussetzung entsprochen: *ich habe auf diesem Wege künstlich Milchsäure dargestellt*, aber nicht auf die erwartete einfache Weise, sondern auf einem Umwege, welcher mich indessen zur Entdeckung eines in verschiedener Beziehung nicht uninteressanten Körpers führte.

#### *Verhalten von Blausäure gegen Aldehyd - Ammoniak.*

Bringt man Aldehyd - Ammoniak mit wässriger Blausäure zusammen und läßt die Mischung einige Zeit in verschlossenen

---

\*) Jahresbericht von Liebig und Kopp für 1849, S. 312.

Gefäßen stehen, so tritt die Zersetzung, welche die Blausäure für sich erleidet, weit rascher ein, so dafs gewöhnlich schon nach 12 Stunden die Blausäure unter Abscheidung eines braunen Pulvers (Paracyan) zerstört ist. Dampft man dagegen die wässerige Auflösung von Aldehyd-Ammoniak und Blausäure auf dem Wasserbade sogleich ab, so bleibt ein etwas braun gefärbter dicker Syrup, der nach einigen Stunden zu einer Masse feiner Nadeln erstarrt, die durch Pressen zwischen Papier von Farbstoff befreit und durch Auflösen in siedendem Aether beim Erkalten als farblose, stark glänzende feine Nadeln erhalten werden. Dieser Körper ist sowohl in Wasser, als in Alkohol und in Aether löslich. Seine wässerige Lösung giebt mit Silbersalzen keinen Niederschlag; durch Behandlung desselben mit Alkalien zerfällt er in verschiedene Producte, unter welchen Blausäure, Aldehyd und Ammoniak sich durch ihre Reactionen leicht nachweisen lassen. Dieser Körper besitzt basische Eigenschaften, oder geht wenigstens bei der Behandlung mit Säuren in eine Basis über, welche mit Platinchlorid eine leicht lösliche Doppelverbindung liefert. Ich habe ihn bis jetzt nicht genauer untersucht, hoffe aber, in der Kürze Näheres darüber mittheilen zu können.

Eine ganz andere Verbindung entsteht beim Zusammenbringen von Aldehyd-Ammoniak und Blausäure bei Gegenwart von Säuren.

#### *Alanin.*

Vermischt man die wässerige Lösung von Aldehyd-Ammoniak mit Blausäure, in dem Verhältnifs von 2 Gew.-Thln. Aldehyd-Ammoniak auf 1 Gew.-Thl. wasserfreier Blausäure, und setzt hierzu wässerige Salzsäure im Ueberschusse, so geht bei dem Erhitzen in einer Retorte mit Vorlage keine Spur von Aldehyd über. Das Destillat enthält neben Salzsäure eine geringe Menge von Blausäure, und im Falle die Salzsäure sehr

### 30 *Strecker, über die künstliche Bildung der Milchsäure*

concentrirt war, etwas Ameisensäure. Nach dem Abdampfen der in der Retorte auf die Hälfte ihres Volums eingeengten Flüssigkeit, was am besten im Wasserbad geschieht, krystallisirt viel Salmiak aus und es bleibt eine stark saure, dicke Mutterlauge, welche die salzsaure Verbindung eines neuen Körpers enthält, den ich *Alanin* nennen will.

Um das salzsaure Alanin von der großen Masse beigemengten Salmiaks zu trennen, verfährt man am einfachsten auf die Weise, daß man die durch längeres Erhitzen im Wasserbad von überschüssiger Salzsäure soviel wie möglich befreite Masse mit etwas Wasser vermischt und von dem ungelösten Salmiak abfiltrirt, welchen letzteren man mit wenig kaltem Wasser abwäscht. Das Filtrat wird von Salzsäure und Salmiak durch Kochen mit Bleioxydhydrat befreit. Man setzt von Zeit zu Zeit der kochenden Flüssigkeit in Wasser vertheiltes Bleioxydhydrat zu, so lange, bis auf einen neuen Zusatz sich kein Ammoniak mehr durch den Geruch bemerklich macht. Die Flüssigkeit enthält jetzt viel Bleioxyd in Lösung; sie wird von dem niedergefallenen basischen Chlorblei kochend abfiltrirt, dieses mit kochendem Wasser ausgewaschen und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das gelöste Blei vollständig gefällt. Die von dem Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit liefert beim Einengen und Erkalten Krystalle von Alanin. Aus der Mutterlauge fällt auf Zusatz von etwas Alkohol noch mehr Alanin nieder. Die gesammelten Krystalle werden mit Alkohol abgewaschen und so leicht frei von jeder Spur von Salzsäure erhalten. Die letzten Mutterlaugen enthalten ein wenig salzsaures Alanin und zuweilen etwas Salmiak.

Man kann ziemlich viel Bleioxydhydrat bei der vorhergehenden Darstellung sparen, wenn man das zuerst erhaltene Gemenge von salzsaurem Alanin und Salmiak mit Alkohol und etwas Aether vermischt, worin der Salmiak sehr wenig löslich ist, während das salzsaure Alanin mit Leichtigkeit davon auf-

genommen wird. Nach dem Verdampfen des Alkohols und Aethers wird die Lösung durch Bleioxydhydrat von Salzsäure und einer geringen Menge von Ammoniak befreit.

Das Alanin krystallisirt beim Erkalten seiner warmgesättigten Lösung in farblosen, büschelförmig vereinigten Prismen, welche gewöhnlich nadelförmig, zuweilen auch von beträchtlicher Größe erhalten werden und sich in diesem Falle als schiefe Säulen mit rhombischer Basis erkennen lassen. Eine Krystallmessung war nicht ausführbar, weil die Flächen der von mir dargestellten Krystalle sehr uneben und rauh waren. Beim Abdampfen der wässerigen Lösung des Alanins bildet es auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Haut, unter welcher sich feine federförmige Krystalle bilden. Die größeren Krystalle des Alanins sind perlmutterglänzend, hart und knirschen zwischen den Zähnen. Sie lösen sich in 4,6 Theilen Wasser von 17°, leichter in heißem, aber nur sehr wenig in kaltem Alkohol (in etwa 500 Thln. Weingeist von 80 pC.) und gar nicht in Aether. Die wässrige Lösung besitzt einen stark süßen Geschmack; sie reagirt nicht auf Pflanzenfarben und giebt mit keinem der gewöhnlichen Reagentien einen Niederschlag. Beim Erhitzen des Alanins über 200° sublimirt es und fällt in feinen, schneeartigen Krystallen nicht weit von der erhitzten Stelle nieder. Bei sehr rascher Erhitzung schmilzt es und erleidet zum Theil Zersetzung; auf dem Platinblech rasch erhitzt verbrennt es mit violetter Flamme.

Die Zusammensetzung des Alanins wurde durch folgende Analysen ermittelt :

- I. 0,2942 Grm. bei 100° getrocknetes Alanin gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,4380 Grm. Kohlensäure und 0,2070 Grm. Wasser.
- II. 0,3990 Grm. über Schwefelsäure getrocknetes Alanin gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,5865 Grm. Kohlensäure und 0,2805 Grm. Wasser.

32 *Strecker, über die künstliche Bildung der Milchsäure*

III. 0,2310 Grm. Alanin, mit Natronkalk verbrannt, gaben 0,2525 Grm. Platin.

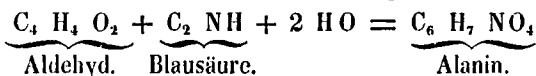
Diese Bestimmungen führen zu der Formel :



wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	Aeq.	berechnet		gefunden		
		I.	II.	I.	II.	III.
Kohlenstoff	6	36	40,45	40,60	40,09	"
Wasserstoff	7	7	7,86	7,82	7,81	"
Stickstoff	1	14	15,73	"	"	15,52
Sauerstoff	4	32	35,96	"	"	"
		<hr/>				
		89	100,00.			

Das Alanin entsteht durch Vereinigung gleicher Aequivalente von Aldehyd und Cyanwasserstoff, unter Eintreten von 2 Aeq. Wasser, nach folgender Gleichung :



Das Ammoniak des Aldehyd-Ammoniak verbindet sich mit der Salzsäure. Durch Zusammenbringen von Aldehyd mit Blausäure habe ich kein Alanin erhalten können; die Gegenwart von Salzsäure scheint zur Bildung der Verbindung nothwendig zu seyn.

Die chemische Formel des Alanins stimmt vollkommen überein mit der Formel dreier anderen Körper; das *Urethan*, *Lactamid* und *Sarkosin* werden in der That gleichfalls durch:  $C_6 H_7 N O_4$  dargestellt. Urethan und Lactamid unterscheiden sich von dem Alanin schon dadurch, dafs sie unter  $100^\circ$  schmelzen und außerdem durch viele andere physikalischen und chemischen Eigenschaften. Das Sarkosin zeigt dagegen in vielen Beziehungen eine nahe Uebereinstimmung mit dem Alanin; das Verhalten gegen verschiedene Lösungsmittel und beim Erhitzen für sich, der Geschmack und die Fähigkeit, sich mit Säuren zu vereinigen, könnten bei oberflächlichen Versuchen eine Verwechslung herbeiführen, obgleich bei sorgfältiger Prüfung Unterschiede leicht

wahrnehmbar sind. Das Sarkosin ist z. B. in Wasser leichter löslich und sublimirt schon bei 100°, sein Geschmack ist weit weniger süß und schärfer. In dem Folgenden wird sich die Verschiedenheit des Alanins von dem Sarkosin deutlicher zeigen, und es ist insbesondere die Fähigkeit des Alanins, mit Basen Verbindungen einzugehen, welche dasselbe leicht von dem Sarkosin unterscheiden läßt.

#### *Verbindungen des Alanins mit Säuren.*

Noch leichter als in Wasser löst sich das Alanin in verdünnten Säuren auf, ohne daß diese ihre Reaction auf Pflanzenfarben verlieren und auf Zusatz von Weingeist scheidet sich kein Alanin mehr ab. Dampft man die Auflösung von Alanin in einer leichtflüchtigen Säure ein, so hinterbleibt eine stark sauer reagirende Masse, welche eine Verbindung von Alanin mit der angewandten Säure ist. Die Verbindungen des Alanins mit Säuren sind alle leichter in Alkohol löslich als das Alanin selbst und lösen sich größtentheils auch in einer Mischung von Alkohol und Aether auf.

*Salpetersaures Alanin* hinterbleibt beim langsamen Verdunsten einer Auflösung von Alanin in verdünnter Salpetersäure in der Form farbloser, langer Nadeln. An feuchter Luft zerfließen sie und lösen sich sehr leicht in Wasser, etwas weniger in Alkohol auf. Die über Schwefelsäure getrockneten Krystalle verlieren bei 100° anfangs nicht an Gewicht; bei dieser Temperatur erleiden sie indessen allmählig eine Veränderung, welche sich durch gelbe Färbung zu erkennen giebt.

Das bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete salpetersaure Alanin besitzt die Formel:  $C_6 H_7 NO_4 + NO_6 H$ , wie folgende Bestimmung zeigt :

0,3765 Grm. Substanz gaben, mit Kupferoxyd und überchlorsaurem Kali verbrannt, 0,3300 Grm. Kohlensäure und 0,1855 Grm. Wasser.

### 34 *Strecker, über die künstliche Bildung der Milchsäure*

In 100 Theilen :

	Aeq.	berechnet		gefunden
Kohlenstoff	6	36	23,68	23,90
Wasserstoff	8	8	5,26	5,47
Stickstoff	2	28	18,42	"
Sauerstoff	10	80	52,64	"
		<hr/>		
		152	100,00.	

*Salzsaures Alanin.* Das Alanin verbindet sich wenigstens in zwei Verhältnissen mit Salzsäure. Leitet man trocknes Salzsäuregas über getrocknetes Alanin, so wird die Säure unter starker Erwärmung aufgenommen und es entsteht eine in Wasser leicht lösliche, in Alkohol nur wenig lösliche Verbindung, welche auf 2 Aeq. Alanin 1 Aeq. Salzsäure enthält. Dieselbe Verbindung erhält man durch Auflösung von Alanin in der nach diesem Verhältniß berechneten Salzsäuremenge beim Verdunsten oder durch Zusatz von Alkohol zur concentrirten Lösung in farblosen Nadeln krystallisirt.

1,964 Grm. Alanin nahmen bei der Behandlung mit trockner Salzsäure, nach dem Entfernen der überschüssigen Salzsäure mit trockner Luft 0,398 Grm. Salzsäure oder 20,3 pC. auf.

Die Verbindung besitzt demnach die Formel :



wonach die Gewichtszunahme 20,5 pC. betragen müßte.

Eine aus einer Lösung von Alanin in einer unzureichenden Menge von Salzsäure beim Abdampfen krystallisirte Probe gab bei der Analyse 21,3 pC. Salzsäure; sie enthielt daher gleichfalls obige Verbindung, aber verunreinigt durch eine andere, mehr Säure enthaltende.

Die aus einer Lösung von Alanin in überschüssiger Salzsäure beim Abdampfen und Trocknen hinterbleibende Verbindung läßt sich nur schwer in reinem Zustande darstellen. Sie ist äußerst zerfließlich und selbst in Alkohol mit der größten Leichtigkeit löslich. Eine bei 100° getrocknete Probe enthielt 30,2 pC.



Salzsäure. Die Formel:  $C_6 H_7 NO_4 + Cl H$  verlangt 29,1 pC. Salzsäure.

Weder die wässerige, noch die alkoholische Lösung von salzsaurem Alanin giebt mit Platinchlorid einen Niederschlag. Dampft man aber die mit Platinchlorid versetzte Lösung von salzsaurem Alanin ab, behandelt die beinahe trockne Masse mit einer Mischung von Alkohol und wenig Aether und läßt diese Lösung freiwillig verdunsten, so scheiden sich feine gelbe Nadeln aus, welche in Wasser, Weingeist und selbst in Aetherweingeist löslich sind. Bei 100° werden die Krystalle dunkel gefärbt und nehmen fortwährend an Gewicht ab; nach längerem Verweilen bei 100° lösen sie sich in Wasser unter Hinterlassung von Platinsalmiak auf.

Die durch Abwaschen mit Aether und wenig Alkohol von Platinchlorid befreiten, bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Krystalle hinterliessen beim Verbrennen 35,4 pC. Platin. (0,2855 Grm. Platinsalz 0,1010 Grm. Platin). Die Formel:



verlangt 35,6 pC. Platin.

Durch diese Platinverbindung läßt sich das Alanin leicht von dem Sarkosin unterscheiden. Das Sarkosinplatinchlorid ist in Aetherweingeist unlöslich und krystallisirt in großen octädrischen Krystallen.

Das schwefelsaure Alanin ist in Wasser sehr leicht löslich und hinterbleibt beim Verdunsten als syrupartige Masse, die erst bei längerem Stehen zu Krystallen erstarrt. Durch Abwaschen mit wenig Alkohol kann man sie von überschüssiger Schwefelsäure befreien. Selbst aus der concentrirtesten wässerigen Lösung wird durch Zusatz von absolutem Alkohol kein schwefelsaures Alanin gefällt; Aetherweingeist scheidet das schwefelsaure Salz in Form eines dicken Syrups ab.

Die äußerst große Löslichkeit der Verbindungen des Alanins mit Säuren verhinderte bei dem verhältnißmäßsig geringen zu

Gebote stehenden Material eine genauere Untersuchung. Aus dem Mitgetheilten ergibt sich, dafs die Verbindungen des Alanins mit Sauerstoffsäuren, ähnlich wie die Salze der organischen Basen, aus Alanin plus Säurehydrat bestehen. Die Fähigkeit des salzsauren Alanins, mit Platinchlorid eine Verbindung einzugehen, scheint dem Alanin seinen Platz unter den Alkaloiden anzuweisen, obwohl es die Säuren nicht neutralisirt. Die nun folgenden Verbindungen des Alanins mit Basen gestatten uns indessen seine Stelle genauer zu fixiren.

*Verbindungen des Alanins mit Metalloxyden.*

*Alanin-Kupferoxyd.* Eine wässerige Lösung von Alanin färbt sich beim Kochen mit Kupferoxyd dunkelblau und beim Verdunsten scheiden sich tiefblau gefärbte Krystalle ab, welche zum Theil nadelförmig sind und unter dem Mikroskop in der Form länglicher sechsseitiger Tafeln erscheinen, zum Theil aber auch dickere rhombische Prismen bilden. In Wasser ist diese Verbindung von Alanin mit Kupferoxyd ziemlich leicht und unter intensiver Färbung löslich; eine stark blau gefärbte Lösung wird auf Zusatz von Salpetersäure fast ganz farblos. In Alkohol ist das Alanin-Kupferoxyd fast unlöslich. Die Krystalle verändern sich nicht beim Erhitzen auf 100°; in höherer Temperatur werden sie, ohne ihre Form zu ändern, hellblau, und geben hierauf ein blauweißes Pulver. Die Formel des krystallisirten Alanin-Kupferoxyds ist :  $C_6 H_7 NO_4 + CuO$ , wie folgende Bestimmung zeigt :

0,5696 Grm. Substanz gaben nach dem Glühen und Befeuchten mit Salpetersäure 0,1763 Grm. Kupferoxyd :

	berechnet		gefunden
1 Aeq. Alanin	89	69,15	„
1 „ Kupferoxyd	39,7	30,85	30,95
	<hr/>		
	128,7	100,00.	

Bei 120° verliert die Verbindung an Gewicht; es tritt 1 Aeq. Wasser aus, so daß die Formel des trocknen Alanin-Kupferoxyds durch :



dargestellt werden muß.

0,8920 Grm. bei 100° getrockneter Substanz verloren bei 120° 0,0575 Grm. oder 6,5 pC.

0,3749 Grm. bei 120° getrockneter Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 0,4120 Grm. Kohlensäure und 0,1745 Grm. Wasser.

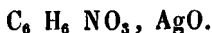
0,3296 Grm. der nämlichen Substanz hinterließen beim Glühen und Befeuchten mit Salpetersäure 0,1096 Grm. Kupferoxyd.

In 100 Theilen :

	Aeq.	berechnet		gefunden
Kohlenstoff	6	36	30,07	29,97
Wasserstoff	6	6	5,01	5,17
Stickstoff	1	14	11,70	„
Sauerstoff	3	24	20,06	„
Kupferoxyd	1	39,7	33,26	33,25
		<hr/>		
		119,7	100,00.	

*Alanin-Silberoxyd.* Kocht man Alanin mit Silberoxyd und Wasser, so erhält man eine farblose Lösung, aus welcher beim Erkalten sich gelbliche Nadelchen, die sich zu halbkugelförmigen Massen vereinigen, ausscheiden. Sie lösen sich leicht in Wasser und die Lösung kann, ohne daß Zersetzung eintritt, gekocht werden. Am Lichte färben sie sich allmählig dunkel; auch wenn sie in feuchtem Zustande längere Zeit auf 100° erhitzt werden, bräunen sie sich; nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur lassen sie sich ohne Aenderung bei 100° erhalten.

Die Formel dieser bei 100° oder bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Silberverbindung ist :



38 *Strecker, über die künstliche Bildung der Milchsäure*

Es gaben nämlich :

0,4210 Grm. Alanin-Silberoxyd 0,2985 Grm. Chlorsilber  
und 0,008 Grm. Silber.

	berechnet		gefunden
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>4</sub>	88	44,9	„
Ag	108	55,1	55,2
	196 100,0.		

*Alanin-Bleioxyd.* Bleioxyd wird beim Kochen mit einer wässerigen Alaninlösung in bedeutender Menge aufgelöst. Aus der Lösung krystallisiren beim Abdampfen und Erkalten glasglänzende, farblose Nadeln. Bei einer anderen Darstellung versetzte ich die wässerige Lösung mit Alkohol; die Flüssigkeit trübte sich milchig und erstarrte zu einer von strahlenförmig gruppirten Nadeln gebildeten Masse. Beim Trocknen derselben über Schwefelsäure zerfielen sie unter Wasserverlust zu einem weissen Mehl, das sich in Wasser nicht mehr vollständig auflöste. Die filtrirte Lösung reagirte alkalisch und trübte sich beim Stehen an offener Luft unter Bildung von kohlensaurem Bleioxyd.

2,265 Grm. Alanin-Bleioxyd, durch Kochen von Alanin mit überschüssigem Bleioxydhydrat und Fällen mit Alkohol dargestellt, verloren bei 100° 0,196 Grm. Wasser, oder 8,6 pC.

0,7000 Grm. Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0,6360 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, oder 66,87 pC. Bleioxyd.

Diese Bestimmung führt zu der Formel: 2 (C<sub>6</sub> H<sub>6</sub> NO<sub>3</sub>, PbO) + PbO, HO, welche 66,45 pC. Bleioxyd verlangt. Der Wasserverlust bei 100° entspricht auf diese Formel nahezu 5 Aeq. Wasser (berechnet 8,2 pC. Wasser).

*Alanin-Baryt.* Eine wässerige Lösung von Alanin nimmt beim Kochen mit kohlensaurem Baryt viel Baryt auf und erhält dadurch eine alkalische Reaction. Beim Abdampfen krystallisirt eine Verbindung von Alanin mit Baryt, welche sich in Wasser löst und demselben eine alkalische Reaction ertheilt. Leitet

man durch die Lösung von Alanin-Baryt einen Strom Kohlensäure längere Zeit hindurch, so kann man fast den ganzen Barytgehalt in der Form von kohlen-saurem Baryt abscheiden. Durch längeres Kochen der Lösung mit dem Niederschlag verschwindet derselbe wieder.

Aus den vorhergehenden Versuchen ergibt sich, dafs das Alanin Verbindungen mit Metalloxyden eingeht, in welchen 1 Aeq. Metalloxyd an die Stelle von 1 Aeq. Wasser getreten ist. Dieselben reagiren alkalisch, im Falle das Metalloxyd für sich diese Reaction zeigt.

Die Eigenschaften des Alanins stimmen in vielen Beziehungen mit denen des *Glycocolls* und *Leucins* überein, insbesondere ist es die Fähigkeit, sich sowohl mit Säuren, als auch mit Basen zu vereinigen, welche diese Stoffe characterisirt. Gerhardt und Laurent \*) haben vor einiger Zeit auf die, durch die Formel schon ausgedrückte, Beziehung von *Glycocoll* und *Leucin* aufmerksam gemacht und gleichzeitig das *Sarkosin* für einen diesen Körpern homologen Stoff erklärt. Letzteres scheint indessen, wenn man „homologe Körper“ diejenigen nennt, deren chemische Formeln um  $C_n H_n$  verschieden sind und welche ähnliche Verbindungs- und Zersetzungsverhältnisse zeigen, nicht richtig zu seyn. Dem *Sarkosin* geht nun die Fähigkeit, sich mit Metalloxyden zu vereinigen, ab, und es ist vielmehr das Alanin, welches in der mit *Glycocoll* beginnenden Reihe die zweite Stelle einnimmt :

Glycocoll	$C_4 H_5 NO_4$
Alanin	$C_6 H_7 NO_4$
Unbekannt	$C_8 H_9 NO_4$
Unbekannt	$C_{10} H_{11} NO_4$
Leucin	$C_{12} H_{13} NO_4$ etc.

---

\*) Diese Annalen Bd. LXVIII, S. 365.

Man hat früher die Verbindungen des Glycocolls und Leucins mit Salpetersäure unrichtiger Weise für gepaarte Säuren angesehen. Ich \*) habe vor Kurzem darauf aufmerksam gemacht, daß die sogenannten *leucinsalpetersauren Salze* sowohl, als auch die entsprechenden Glycocollverbindungen, einfache Verbindungen von Leucin oder Glycocoll mit salpetersauren Salzen sind. Es lag daher nahe, zu untersuchen, ob das Alanin in ähnlicher Weise sich mit salpetersauren Salzen zu vereinigen vermöge.

Die Versuche, welche ich in dieser Richtung angestellt habe, gaben keine genügenden Resultate. Ich muß es unentschieden lassen, ob das Alanin Verbindungen mit salpetersauren Salzen eingeht, welche denen des Glycocolls und Leucins entsprechen. Zwar gelang es leicht, eine Verbindung von salpetersaurem Silberoxyd mit Alanin zu erhalten, aber diese möchte wohl nicht entscheidend seyn, weil fast alle organischen Basen, sowie auch viele andere, nicht basischen Körper mit salpetersaurem Silberoxyd sich vereinigen. Dampft man die vermischten Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd und überschüssigem Alanin ein, so erhält man einen etwas geschwärzten Rückstand, welcher in Weingeist, unter Hinterlassung des überschüssigen Alanins, sich löst. Die alkoholische Lösung scheidet beim langsamen Verdunsten farblose rhombische Tafeln von ziemlicher Härte ab, welche eine Verbindung von Alanin und salpetersaurem Silberoxyd sind. Bei gelindem Erhitzen auf dem Platinblech schmelzen sie, entwickeln brennbare Dämpfe und zersetzen sich hierauf unter schwacher Verpuffung mit Hinterlassung eines Silberschwamms.

Auch durch Sättigen von salpetersaurem Alanin mit Kupferoxyd habe ich beim Abdampfen in Alkohol unlösliche blaugefärbte Krystalle erhalten, welche eine Verbindung von salpeter-

---

\*) Diese Annalen Bd. LXXIII, S. 72.

saurem Kupferoxyd mit Alanin-Kupferoxyd zu seyn schienen, vielleicht entsprechend der von Boussingault \*) analysirten Glycocollverbindung :  $C_4 H_5 NO_4$ ,  $2 CuO$ ,  $HO$ ,  $NO_3$ .

#### *Verwandlungen des Alanins.*

Die Zersetzungen des Alanins habe ich wegen Mangel an Substanz zum Theil nicht genauer untersucht. Das Alanin wird beim Kochen mit Säuren, wie schon seine Darstellung zeigt, nicht verändert. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Alanin auf und man kann bis zum Kochen erhitzen, ohne dafs Schwärzung oder Entwicklung von schwefliger Säure eintritt. Auch beim Kochen mit Kalilauge erleidet es keine Veränderung. Dampft man eine mit Alanin versetzte Kalilauge ein, so entweicht, erst wenn die Masse nahezu Kalihydrat geworden ist, Ammoniak und gleichzeitig beobachtet man eine lebhafte Entwicklung von Wasserstoff. Unterbricht man in diesem Zeitpunkte die Operation und destillirt den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure, so geht mit dem Wasser neben Blausäure eine flüchtige Säure von stark saurer Reaction über, welche ihren Reactionen zufolge Essigsäure zu seyn scheint. Man weiß, dafs das Leucin unter denselben Verhältnissen die der Essigsäure entsprechende Baldriansäure liefert. Das Glycocoll giebt nach Horsford's Angaben beim Schmelzen mit Kali Cyankalium und oxalsaures Kali, welches letztere offenbar, zum Theil wenigstens, aus der freiwerdenden Ameisensäure entstanden ist.

Durch Bleihyperoxyd wird das Alanin beim Erwärmen in wässriger Lösung unter Bildung von Kohlensäure, Aldehyd und Ammoniak zersetzt. Kocht man Alanin mit Bleihyperoxyd und verdünnter Schwefelsäure, so entstehen dieselben Producte; das Destillat reagirt in diesem Falle schwach sauer, vermuthlich durch etwas aus dem Aldehyd entstandene Essigsäure. Einen

---

\*) Diese Annalen Bd. LX, S. 9.

stickstoffhaltigen Körper habe ich hierbei in dem Destillat nicht auffinden können. Leucin liefert mit Bleihyperoxyd bekanntlich neben Valeronitril auch den Aldehyd der Buttersäure, so daß die Zersetzung in diesem Falle nicht vollkommen entsprechend ist.

*Bildung von Milchsäure aus Alanin.*

Das mit Alanin isomere *Lactamid* zerfällt nach Beobachtungen von Pelouze \*) in Milchsäure und Ammoniak, wenn es mit verdünnten Säuren oder Alkalien gekocht wird. Alanin erleidet, wie erwähnt, unter gleichen Umständen keine Zersetzung. Vor einiger Zeit habe ich \*\*) darauf hingewiesen, daß die von Piria zur Darstellung der Aepfelsäure aus Asparagin zuerst angewandte Einwirkung der salpetrigen Säure in vielen Fällen uns gestattet, stickstoffhaltige Körper, welche durch Alkalien und Säuren nicht verändert werden, in derselben Weise zu zersetzen, wie die eigentlichen Amide. Das Resultat der Zersetzung läßt sich arithmetisch dadurch ausdrücken, daß NH austritt und O<sub>2</sub> in die Verbindung eintritt :



In der That hat sich auch bei dem Alanin diese Zersetzung eingestellt. Leitet man in eine wässrige Alaninlösung einen Strom von salpetriger Säure, den man aus einer Mischung von Stärkmehl und Salpetersäure entwickelt und durch ein kalt gehaltenes Zwischengefäß möglichst von beigemengter Salpetersäure befreit, so beobachtet man nach kurzer Zeit eine lebhaft entwickelte Entwicklung eines farblosen Gases, welches sich als Stickstoff zu erkennen giebt. Gewöhnlich ist etwas Stickoxyd, von der Zersetzung der salpetrigen Säure mit Wasser herrührend, beigemischt. Wenn alles Alanin zersetzt ist, wird sämtliche salpetrige Säure in Stickoxyd und Salpetersäure umgewandelt, so

\*) Diese Annalen Bd. LIII, S. 117.

\*\*) Ebendaselbst Bd. LXVIII, S. 55.



dafs das entweichende Gas nur Stickoxyd enthält. Die stark sauer reagirende Flüssigkeit habe ich bei gelinder Wärme eingeengt und die syrupdicke Flüssigkeit mit Aether geschüttelt. Der über der wässerigen Lösung schwimmende Aether nahm eine Säure auf, welche beim Verdunsten des Aethers als dicke, in jedem Verhältnifs mit Wasser und Alkohol mischbare Flüssigkeit hinterblieb. Diese stark sauer und etwas bitter schmeckende Flüssigkeit besafs alle Eigenschaften der Milchsäure. Sie bildete mit den Basen in Wasser lösliche Salze, welche mit Reagentien keinen Niederschlag gaben. Durch Kochen mit Zinkoxyd habe ich das Zinksalz der Säure dargestellt; beim Verdunsten hinterblieb es in zusammenhängenden Krystallkrusten, welche unter dem Mikroskop genau das Aussehen des gewöhnlichen milchsauren Zinkoxyds zeigten. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verbrannte es unter Verbreitung des für die Milchsäure charakteristischen Geruchs, mit Hinterlassung von Zinkoxyd.

Durch die Analyse bestätigte ich die Identität des aus Alanin bereiteten Zinksalzes mit dem aus Zucker dargestellten milchsauren Zinkoxyd.

I. 0,2119 Grm. krystallisirtes milchsaures Zinkoxyd verloren bei 100—110° 0,0386 Grm. Wasser.

II. 0,9018 Grm. Zinksalz einer neuen Bereitung verloren bei 100° 0,1655 Grm. Wasser.

0,1746 Grm. bei 110° getrockneten Salzes hinterliessen, nach dem Befeuchten mit Salpetersäure verbrannt, 0,0578 Grm. Zinkoxyd.

0,4008 Grm. bei 100° getrockneten Salzes lieferten bei dem Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 0,4325 Grm. Kohlensäure und 0,1510 Grm. Wasser.

Diese Analysen führen zu der Zusammensetzung des milchsauren Zinkoxyds :

44 *Strecker, über die künstliche Bildung der Milchsäure*

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
1 Aeq. milchsaures Zinkoxyd	121,5	81,8	"	"
3 " Krystallwasser . .	27	18,2	18,2	18,3
	<hr/>			
	148,5	100,00.		

Die Zusammensetzung des getrockneten Salzes ist :

	berechnet		gefunden
6 Aeq. Kohlenstoff	36	29,63	29,43
5 " Wasserstoff	5	4,11	4,18
5 " Sauerstoff	40	32,93	"
1 " Zinkoxyd	40,5	33,33	33,10
	<hr/>		
	121,5	100,00.	

Die Eigenschaften und die Zusammensetzung des aus Alanin dargestellten milchsauren Zinkoxyds zeigen, dafs dasselbe die Modification der Milchsäure enthält, welche durch Gährung des Zuckers entsteht. Die in der Fleischflüssigkeit enthaltene Milchsäure liefert bekanntlich mit Zinkoxyd ein mit 2 Aeq. Krystallwasser krystallisirendes Salz, welches in Wasser und Alkohol weit leichter löslich ist, als das von mir dargestellte milchsaure Zinkoxyd.

Die Entstehung der Milchsäure aus dem Alanin läßt sich durch folgende Gleichung darstellen :



Man kann die neue Bildungsweise der Milchsäure als eine Bestätigung der Theorie betrachten, welche den Ausgangspunct der im Vorhergehenden beschriebenen Versuche bildete, dafs nämlich die Milchsäure eine gepaarte Verbindung von Ameisensäure und Aldehyd sey. Es ist wenigstens gelungen, aus den Elementen des Aldehyds und der Blausäure, welche letztere mit grosfer Leichtigkeit in Ameisensäure übergeht, die Milchsäure zusammensetzen, sowie frühere Versuche die Spaltung der gepaarten Verbindung in Aldehyd, Kohlenoxyd und Wasser dargethan haben.

Berücksichtigt man die Aehnlichkeit der Verbindungsverhältnisse, welche die einzelnen Glieder der Reihe der Säuren ( $C_{2n} H_{2n} O_4$ ), der dazu gehörigen Alkohole und der Aldehyde  $C_{2n} H_{2n} O_2$  zeigen, so läßt sich mit Bestimmtheit voraussagen, daß die anderen Aldehyde dieser Reihe in entsprechender Weise mit Blausäure sich verbinden und somit die übrigen Glieder der Reihe:  $C_{2n} H_{2n+1} NO_4$  erzeugen werden. Die Versuche von Guckelberger und Tilley haben schon gezeigt, daß bei dem *Butyral* und *Oenanthal* sich die verschiedenen Verwandlungen wiederholen, welche wir durch das Studium des Aldehyds der Essigsäure genauer kennen gelernt haben. Diese Aldehyde sind zum Theil nur mühsam in größerer Menge darzustellen, oder noch gar nicht bekannt, und ich habe daher die Untersuchung in dieser Richtung noch nicht ausdehnen können. Vor Allem scheint es mir von Interesse, das *Valeral* mit Blausäure und Salzsäure zu behandeln, wodurch die Bildung des *Leucins*, oder eines damit isomeren Stoffes, zu erwarten steht.

Man könnte die vorhergehenden Versuche noch nach einer anderen Richtung hin ausdehnen. Die Blausäure läßt sich als das erste Glied der Reihe  $C_{2n} H_{2n-1} N$  betrachten, welche die *Nitrile* der sogenannten flüchtigen, fetten Säuren umfaßt. Es wäre möglich, daß auch aus Aldehyd-Ammoniak und den übrigen Nitrilen dem Alanin entsprechende Verbindungen erhalten würden. Die Blausäure weicht indessen in ihrem Verhalten bedeutend von den übrigen Nitrilen der Reihe ab, so daß die Entstehung der dem Alanin homologen Glieder auf diesem Wege geringe Wahrscheinlichkeit besitzt.

---