

248. Helmut Zahn und Wolfgang Gerstner¹⁾: Über die Cyanäthylierung von Serin²⁾

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg]

(Eingegangen am 11. August 1955)

O-Cyanäthyl-*N*-benzoyl-DL-serin wurde aus *N*-Benzoyl-DL-serin und Acrylnitril dargestellt, woraus durch Verseifung *O*-Carbaminyläthyl-*N*-benzoyl-DL-serin und weiter *O*-Carboxyäthyl-*N*-benzoyl-DL-serin erhalten wurde. Ferner wurde *O,N*-Dicyanäthyl-DL-serin synthetisiert. *N*-Benzoyl-L-serin wurde auf neuem Wege dargestellt und ebenso wie das daraus erhaltene *O*-Cyanäthyl-*N*-benzoyl-L-serin und die übrigen genannten Verbindungen durch Analyse, Drehung, Schmelzpunkt und Debye-Scherrer-Diagramm charakterisiert. Die Umsetzung von *N*-Benzoyl-DL-serin mit Divinylsulfon wurde untersucht.

Serin ist als trifunktionelle Verbindung für polymeranaloge Umsetzungen in Polypeptiden und Proteinen von besonderem Interesse. Serin- und threoninreiche Proteine wie Seidenfibroin (16 % Serin) und Wollkeratin (9.41 % Serin) enthalten eine beträchtliche Anzahl aliphatischer Oxygruppen³⁾, die mit zahlreichen Proteinreagenzien reagieren können. Insbesondere seien hier die Umsetzungen mit Benzoylchlorid, Acetylchlorid, Schwefelsäure, Diphosphor-pentoxyd, Dimethylsulfat und Keten genannt⁴⁾.

Zur Verätherung des Serins erschien vor allem auch die Anlagerung von Acrylnitril an die OH-Gruppe geeignet⁵⁾. L. L. McKinney und Mitarbb.⁶⁾ hatten in verschiedenen Mitteilungen die Cyanäthylierung von mehreren Aminosäuren am Stickstoff beschrieben, dagegen war die *O*-Cyanäthylierung des Serins noch nicht untersucht worden.

1. Cyanäthylierung von *N*-Benzoyl-DL-serin

O-Cyanäthyl-*N*-benzoyl-DL-serin (III) wurde durch Reaktion von *N*-Benzoyl-DL-serin (I, Na-Salz) mit Acrylnitril (II) bei 50° gewonnen.

Da eine *N*-Cyanäthylierung von *N*-Benzoyl-serin in alkalischem Medium nicht auszuschließen war⁷⁾, wurde *N*-Benzoyl-DL-alanin unter den gleichen Bedingungen wie

¹⁾ Teil der Dissertat. W. Gerstner, Heidelberg 1954.

²⁾ I. Mitteil. über Serin.

³⁾ Vergl. S. R. Hoover, E. L. Kokes u. R. F. Petersen, Textile Res. J. 18, 423 [1948].

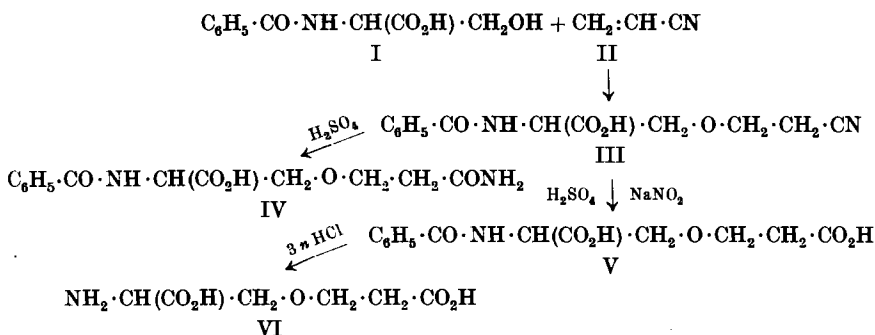
⁴⁾ Vergl. die Handbuchaufsätze: H. S. Olcott u. H. Fraenkel-Conrat, Chem. Reviews 41, 151 [1947], u. R. M. Herriott, Reactions of Native Proteins with Chemical Reagents, in M. L. Anson u. J. T. Edsall, Advances Protein Chem., Vol. III, S. 170, 1947.

⁵⁾ Über die Cyanäthylierung vergl. die Zusammenfassungen von O. Bayer, Angew. Chem. 61, 229 [1949], sowie H. A. Bruson in R. Adams, Org. Reactions, Vol. V, S. 79 bis 133 (New York 1950).

⁶⁾ L. L. McKinney, E. H. Uhing, E. A. Setzkorn u. J. C. Cowan, J. Amer. chem. Soc. 72, 2599 [1950]; 73, 1641 [1951]; 74, 1942 [1952].

⁷⁾ Man vergl. die Cyanäthylierung von *N*-Methyl-propionamid und Acetanilid bei 70 bis 90° im Franz. Pat. 877 120 (1942) der I.G. Farbenindustrie A.G.; C. 1943 I, 1718.

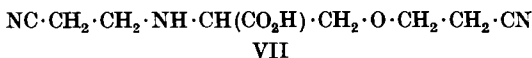
N-Benzoyl-DL-serin mit Acrylnitril behandelt. 92% des eingesetzten Benzoylalanins konnten jedoch wiedergewonnen und durch Elementaranalyse, Schmelzpunkt und Röntgenogramm identifiziert werden. Wir sind daher sicher, daß unter den gewählten Bedingungen nur die Oxygruppe des *N*-Benzoyl-DL-serins mit Acrylnitril reagiert.



Die partielle Verseifung des Nitrils III zum Säureamid IV gelang mit konz. Schwefelsäure bei 5°. Die zugehörige Carbonsäure, *O*-Carboxyäthyl-*N*-benzoyl-DL-serin (V), wurde aus dem Nitril (III) über das hierbei nicht isolierte Säureamid durch Desamidierung mit Natriumnitrit und Schwefelsäure nach Bouveault gewonnen. Nitril (III), Säureamid (IV) und Carbonsäure (V) werden schon von 1 *n* NaOH bei 105° (8 Stdn.) vollständig, von 2–6 *n* HCl teilweise gespalten, wobei Serin, Alanin und Glycin entstehen.

Es ist nicht gelungen, die Benzoylgruppe abzuspalten und *O*-Carboxyäthyl-DL-serin (VI) in Substanz zu fassen. Immerhin wurde aus einem Hydrolysenansatz der Säure V mit 3 *n* HCl (80°, 36 Stdn.) neben 60 % Ausgangsmaterial und den erwähnten Spaltprodukten eine ninhydrinpositive Verbindung vom R_F -Wert = 0.15 in sek. Butanol-Ameisensäure-Wasser (75:15:10) und R_F = 0.80 in 80-proz. Phenol gefunden, von welcher angenommen werden kann, daß sie mit der gesuchten Aminodicarbonsäure identisch ist.

Die bei 20° durchgeführte Cyanäthylierung des freien DL-Serins führte zum *O,N*-Dicyanäthyl-DL-serin (VII).



2. Cyanäthylierung von L-Serin

N-Benzoyl-L-serin wurde bereits von E. M. Fry⁸⁾ aus dem Racemat über die Brucinsalze gewonnen: Schmp. 147–149°, $[\alpha]_D^{25}$: +43.6° ($c=1$, in 95-proz. Äthanol). Wegen der raschen Racemisierung von L-Serin z.B. in Bariumhydroxydlösung⁹⁾ ist das Benzoylderivat direkt aus der optisch aktiven Aminosäure bisher nicht dargestellt worden. Wir fanden jedoch, daß die Drehung einer L-Serinlösung in 2*n*NaOH bei 26° innerhalb von 24 Stdn. nur um ca. 10 % abnimmt. Die Benzoylierung von L-Serin in 2*n*NaOH nach der von Sörensen¹⁰⁾ für die racemische Verbindung gegebenen Vorschrift

⁸⁾ J. org. Chemistry 15, 438 [1950].

⁹⁾ F. S. Daft u. R. D. Coghill, J. biol. Chemistry 90, 341 [1931].

¹⁰⁾ S. P. L. Sörensen u. A. C. Andersen, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 56, 297 [1908].

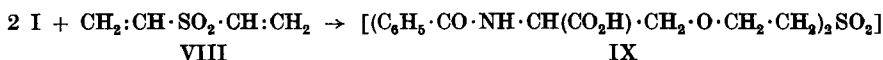
ergab eine bei 122° schmelzende, in Nadeln kristallisierende Verbindung mit einer höheren Drehung, als sie Fry beschrieb. Wir fanden $[\alpha]_D^{20}$: +48.5° ($c = 1$, in 95-proz. Äthanol).

Die Einwirkung von Acrylnitril auf das Natriumsalz von *N*-Benzoyl-L-serin lieferte *O*-Cyanäthyl-*N*-benzoyl-L-serin.

3. Reaktion von *N*-Benzoyl-DL-serin mit Divinylsulfon

Divinylsulfon (VIII) mit seinen beiden aktivierten Doppelbindungen wurde in der Patentliteratur wiederholt zur Stabilisierung makromolekularer Verbindungen wie z.B. Cellulose in Baumwolle oder Reyon, Stärke sowie Proteinen in Wolle vorgeschlagen.

Wir versuchten, an Divinylsulfon 2 Moll. *N*-Benzoyl-DL-serin anzulagern, um das Dibenzylderivat von *O,O'*-[Sulfon-bis-äthylen]-bis-serin (IX) zu erhalten:



Hierbei wurden dieselben Bedingungen wie bei der Cyanäthylierung von *N*-Benzoyl-DL-serin eingehalten. Es konnte jedoch nur ein amorpher Festkörper erhalten werden, dessen Elementaranalyse wahrscheinlich machte, daß ein etwa äquimolares Gemisch der gesuchten Brücken-bis-benzoylaminosäure (IX) mit dem nur halbseitig umgesetzten Produkt vorlag. Eine Trennung der einzelnen Komponenten ist nicht gelungen. Im Hydrolysat des Reaktionsproduktes wurde papyrographisch neben viel Serin eine ninhydrinpositive Verbindung vom R_F -Wert 0.02 in *sek.* Butanol-Ameisensäure-Wasser nachgewiesen, die wir für die gesuchte freie Diaminodicarbonsäure halten.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für die Förderung der vorliegenden Arbeit.

Beschreibung der Versuche

1. *O*-Cyanäthyl-*N*-benzoyl-DL-serin (III): Die Lösung von 10 g *N*-Benzoyl-DL-serin in 50 ccm 1*n* NaOH und 60 ccm Wasser wird bei 30° mit 1 ccm frisch dest. Acrylnitril tropfenweise unter kräftigem Rühren versetzt und 2 Stdn. auf dieser Temperatur gehalten. Man tropft nochmals 1 ccm Acrylnitril zu und erwärmt auf 50°. Man beläßt bis zum Ende der Reaktion bei 50°, wobei man alle 2 Stdn. je 1 ccm Acrylnitril zutropft, bis insgesamt 6 ccm zugesetzt sind. Nach dem letzten Zusatz von Acrylnitril wird noch ca. 2 Stdn. auf 50° gehalten. Dann wird die Reaktionslösung mit konz. Salzsäure tropfenweise bis etwa p_H 1 angesäuert. Nach kurzem Stehenlassen scheiden sich weiße Kristalle ab, welche aus Wasser umkristallisiert werden. Schmp. 143°. Ausb. ca. 10 g (80% d.Th.).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$ (262.3) Ber. C 59.53 H 5.38 N 10.68 Gef. C 59.41 H 5.12 N 10.25

Tafel 1. Debye-Scherrer-Diagramm von *O*-Cyanäthyl-*N*-benzoyl-DL-serin

Intensität (geschätzt)	Å	Intensität (geschätzt)	Å
6	4.97	3	2.85
1	4.56	2	2.44
6	4.22	1	2.275
2	3.84	3	2.125
10	3.485	2	1.97
4	3.07	2	1.85
2	2.98	1	1.66

Alle Röntgenaufnahmen wurden mit einer Seifert-Apparatur in einer zylindrischen Kammer (57.3 mm Durchmesser) mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung bei 20 mA und 32 kV hergestellt.

2. *O*-Carbaminyläthyl-*N*-benzoyl-DL-serin (2-Benzoylamino-2-carboxy-2'-carbaminyldiäthyläther) (IV): 2 g *O*-Cyanäthyl-*N*-benzoyl-DL-serin (III) werden mit 2 ccm gekühlter konz. Schwefelsäure versetzt. Man läßt das Reaktionsgemisch 2 Tage in der Kälte stehen und schwenkt öfters um, bis klare Lösung eingetreten ist. Dann fügt man zu der stark viscosen Lösung 8 g Eis, wobei sich etwas Amidsulfat als schleimiger Niederschlag abscheidet. Unter guter Außenkühlung wird konz. Ammoniak vorsichtig zugetropf, bis ein p_H -Wert von 3 erreicht ist. Die abgeschiedenen Kristalle werden aus möglichst wenig Wasser umkristallisiert. Farblose Blättchen vom Schmp. 165°; Ausb. 1.7 g (79% d. Th.).

$C_{13}H_{16}O_5N_2$ (280.3) Ber. C 55.73 H 5.75 N 9.99 Gef. C 56.33 H 5.81 N 9.84

Tafel 2. Debye-Scherrer-Diagramm von *O*-Carbaminyläthyl-*N*-benzoyl-DL-serin

Intensität (geschätzt)	Å	Intensität (geschätzt)	Å
2	8.02	1	2.56
3	5.89	4	2.36
6	4.835	2	2.10
3	4.32	1	1.98
10	3.99	1	1.895
2	3.70	1	1.80
3	3.42	1	1.72
5	3.22	1	1.625
5	2.91	1	1.49
1	2.76		

3. *O*-Carboxyäthyl-*N*-benzoyl-DL-serin (V): 3 g *O*-Cyanäthyl-*N*-benzoyl-DL-serin (III) werden mit 6 ccm eisgekühlter konz. Schwefelsäure versetzt. Nach zweitägigem Aufbewahren in der Kälte werden unter guter Außenkühlung 10 g Eis zugegeben; dabei soll keine Temperaturerhöhung eintreten. Falls die Lösung nicht klar ist, werden wenige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt. Zu dieser Lösung läßt man unter Eiskühlung eine kalte Lösung von 1.4 g Natriumnitrit in 15 ccm Wasser langsam zufließen, wobei das zu einer Spitze ausgezogene Rohr des Trichters ständig in die Flüssigkeit eintauchen muß (Abzug!). Während der Reaktion färbt sich die Lösung schwach blaugrün, und kurze Zeit später scheidet sich ein krist. Niederschlag ab. Wenn sich keine nitrosen Gase mehr entwickeln, stellt man das Reaktionsgefäß in den Eisschrank. Nach 3 Tagen werden die farblosen Kristalle abgesaugt und mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen. Rohausb. 2.5 g (80% d. Th.). Man kristallisiert aus wenig Wasser um, bis die Verbindung schwefelsäurefrei ist. Das erstmal darf hierbei nur ganz kurz erhitzt werden. Schmp. 132°. Relativ leicht löslich in Wasser und in organ. Lösungsmitteln.

$C_{13}H_{15}O_6N$ (281.3) Ber. C 55.52 H 5.38 N 4.98 Gef. C 55.63 H 5.39 N 5.37

Tafel 3. Debye-Scherrer-Diagramm von *O*-Carboxyäthyl-*N*-benzoyl-DL-serin

Intensität (geschätzt)	Å	Intensität (geschätzt)	Å
2	7.29	1	2.66
7	6.40	3	2.34
10	5.20	4	2.05
4	4.66	1	1.97
3	4.85	1	1.86
8	3.99	2	1.74
3	3.55	1	1.75
10	3.36	1	1.68
2	3.20	1	1.56
3	2.91	1	1.54
1	2.81		

4. *O,N*-Dicyanäthyl-DL-serin (VII)

a) In der Wärme: 5 g DL-Serin werden in 25 ccm 1*n*NaOH gelöst, mit 50 ccm Wasser versetzt und analog 1. mit 6 ccm Acrylnitril umgesetzt. Nach dem Ansäuern dampft man die Lösung auf ca. 20 ccm i. Vak. ein (nicht über 45°!). Nach 2 Tagen wird der grobkristalline Niederschlag abgesaugt und aus wenig heißem Wasser umkristallisiert. Ausb. ca. 6 g (51% d. Th.) farblose, rhombische Blättchen. Zersp. 210–215°. Die Verbindung enthält auch nach 24stdg. Trocknen über Diphosphorpentoxyd bei 80° noch 1.33 Moll. Kristallwasser. Nach 24stdg. Erhitzen auf 120° beträgt der Gewichtsverlust 0.42%.

$C_9H_{13}O_3N_3 \cdot 1\frac{1}{3}H_2O$ (235.2) Ber. C 45.97 H 6.71 N 17.88 Gef. C 46.03 H 6.52 N 17.74

b) Bei Zimmertemperatur: 2 g DL-Serin (19 mMol) werden in 19 ccm 1*n*NaOH gelöst, mit 8 ccm Wasser versetzt und mit 2.2 ccm Acrylnitril einige Minuten kräftig geschüttelt. Dann läßt man das Reaktionsgemisch 48 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen und arbeitet anschließend analog a) auf. Ausb. 1.8 g (38% d. Th.); Zersp. 210–215°. Die Identität mit der unter a) dargestellten Verbindung beweist die Debye-Scherrer-Aufnahme.

Tafel 4. Debye-Scherrer-Aufnahme von *O,N*-Dicyanäthyl-DL-serin

Intensität (geschätzt)	Å	Intensität (geschätzt)	Å
2	9.58	2	2.45
4	6.13	3	2.30
1	4.97	1	2.17
3	4.78	3	2.01
5	4.18	1	1.82
8	3.86	1	1.75
5	3.48	2	1.68
10	3.05	1	1.56
4	2.80	1	1.51
2	2.53		

5. *N*-Benzoyl-L-serin: 5.25 g reines L-Serin¹¹⁾ ($\frac{1}{20}$ Mol) werden in ca. 50 ccm eisgekühltem Wasser suspendiert und unter Außenkühlung und Rühren mit 100 ccm 2*n*NaOH von 0° übergossen. Man läßt langsam 28 g (4facher Überschuß) eisgekühltes Benzoylchlorid zutropfen (Vibro-Mischer), wobei die Temperatur keinesfalls über 5° ansteigen darf (Einwerfen von Eisstückchen). Nach Zusatz von jeweils ca. 7 g Benzoylchlorid werden dreimal je 50 ccm eisgekühlte 2*n*NaOH zugefügt. Die gesamte Benzoylierungszeit soll 30 Min. nicht überschreiten. Danach säuert man das Reaktionsgemisch sofort unter kräftigem Rühren mit konz. Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaktion an, saugt von der abgeschiedenen Benzoesäure ab und wäscht mit kaltem Wasser nach. Filtrat und Waschwasser werden dreimal mit etwa 50 ccm Äther ausgeschüttelt und die wäßrige Lösung i. Vak. bei 50° bis zur Kristallbildung eingengt. Man saugt die farblosen Nadeln ab, wäscht mit wenig Wasser nach und engt das Filtrat bis zur Abscheidung einer größeren Menge Natriumchlorid i. Vak. bei 50° weiter ein. Diese Kristallsuspension erhitzt man kurz auf dem Wasserbad und saugt noch heiß vom Natriumchlorid ab. Aus dem Filtrat kristallisiert eine 2. Fraktion *N*-Benzoyl-L-serin aus. Aus der Mutterlauge kann auf die gleiche Art noch eine dritte gewonnen werden. Ausb. 7 g (68% d. Th.); aus Wasser umkristallisiert, Schmp. 122°; $[\alpha]_D^{25}$: +48.5° (95-proz. Äthanol, $c = 1$).

$C_{10}H_{11}O_4N$ (209.2) Ber. C 57.41 H 5.31 N 6.70 Gef. C 57.61 H 5.32 N 6.62

¹¹⁾ L-Serin wurde aus Seidenfibroin von Frl. A. Meissner isoliert und uns freundlicherweise überlassen.

Tafel 5. Debye-Scherrer-Diagramm von *N*-Benzoyl-L-serin

Intensität (geschätzt)	Å	Intensität (geschätzt)	Å
5	7.88	2	2.58
3	5.81	4	2.49
1	5.23	1	2.35
10	4.56	1	2.16
7	4.10	3	2.11
7	3.805	2	2.015
1	3.43	1	1.79
9	3.20	1	1.66
5	2.79	1	1.56
5	2.70		

Tafel 6. Debye-Scherrer-Diagramm von *N*-Benzoyl-DL-serin

Intensität (geschätzt)	Å	Intensität (geschätzt)	Å
2	6.69	2	3.05
2	6.05	2	2.77
8	5.39	4	2.59
2	4.91	1	2.41
10	4.495	1	2.30
9	3.99	1	2.14
1	3.685	1	2.09
6	3.33	2	1.97
4	3.08		

6. *O*-Cyanäthyl-*N*-benzoyl-L-serin: 5 g *N*-Benzoyl-L-serin werden in 25 cm 1% NaOH gelöst und mit 3 cm Acrylnitril in der für das Racemat beschriebenen Weise umgesetzt und angesäuert. Nach 24 Stdn. (Eisschrank) trennt man das abgechiedene, farblose Öl von der wäßrigen Lösung und schüttelt es zweimal mit wenig eiskaltem Wasser aus. Beim Trocknen über Schwefelsäure kristallisiert die Verbindung

Tafel 7. Debye-Scherrer-Diagramm von *O*-Cyanäthyl-*N*-benzoyl-L-serin

Intensität (geschätzt)	Å	Intensität (geschätzt)	Å
6	10.02	3	2.42
4	5.97	3	2.30
9	5.02	1	2.225
4	4.49	2	2.14
5	4.14	2	2.05
10	3.73	1	1.94
9	3.485	2	1.83
5	3.29	1	1.705
4	3.11	1	1.60
2	2.97	1	1.54
6	2.87		

nach einigen Tagen. Umkristallisation aus Alkohol/Petroläther. Da die Verbindung relativ leicht wasserlöslich ist, müssen die wäßrigen Mutterlaugen aufgearbeitet werden. Gesamtausbe. ca. 3 g (50% d.Th.). Schmp. 95°; $[\alpha]_D^{20}$: +58.5° (95-proz. Äthanol, $c = 1$).

$C_{13}H_{14}O_4N_2$ (262.3) Ber. C 59.53 H 5.38 N 10.68 Gef. C 59.01 H 5.39 N 10.33

7. Umsetzung von *N*-Benzoyl-DL-serin mit Divinylsulfon: Analog 1. Ansatz: 10.5 g *N*-Benzoyl-DL-serin (0.05 Mol), 3.0 g Divinylsulfon (0.025 Mol), 52 ccm 1*N* NaOH, 60 ccm Wasser. Temperatur: 50°, Reaktionszeit: 8 Stunden. Divinylsulfon wird in 3 Portionen sehr langsam zugegeben. Nach dem tropfenweisen Ansäuern des Reaktionsgemisches mit konz. Salzsäure scheidet sich ein farbloser Sirup ab, der mehrmals mit Wasser digeriert wird. Er erstarrt im Vak.-Exsiccator zu einer spröden, glasigen Masse.

Analyse:	C	H	N	S
Bifunktionelle Umsetzung des Divinylsulfons Ber.:	53.73	5.26	5.22	5.97
$C_{24}H_{28}O_{10}N_2S$ (536.6)				
Monofunktionelle Umsetzung Ber.: ...	48.65	5.55	4.06	9.25
$C_{14}H_{18}O_7NS$ (345.4)				
Gemisch 1:1 Ber.:	51.19	5.45	4.64	7.62
Gef.:	50.62	5.74	4.51	7.41

Durch Umfällen mit Lauge-Säure oder durch Umkristallisieren aus organischen Lösungsmitteln läßt sich die Substanz nicht reinigen. Sie fällt immer wieder als Sirup aus. Durch Einengen der 1. Mutterlauge erhält man eine zweite Sirupfraktion, die in einem Schacherl-Gerät 36 Stdn. mit Äther extrahiert wird. Aus dem Äther scheidet sich hierbei ein wasserheller Sirup ab, der nach dem Trocknen im Verlauf mehrerer Wochen zu einer weißen, von feinsten Nadeln durchzogenen Masse erstarrt. Jeder Umkristallisierungsversuch führt wieder zu einem Sirup, der nach langem Aufbewahren erstarrt und folgende Analysendaten besitzt: Gef. C 57.60 H 6.64 N 4.59 S 2.74

249. Helmut Zahn, Roland Dietrich¹⁾ und Wolfgang Gerstner²⁾: Der Diserinäther (Lanoxin)³⁾

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg]

(Eingegangen am 11. August 1955)

2.2'-Diphtalimido-2.2.2'.2'-tetracarbäthoxy-diäthyläther wurde aus 1.1'-Dichlor-dimethyläther und Natrium-phthalimidomalonester synthetisiert und daraus durch Verseifung 2.2'-Diamino-2.2'-dicarboxy-diäthyläther (Lanoxin), das Sauerstoffisologe des Lanthionins, dargestellt. Die neue Diaminodicarbonsäure wurde durch den Cu-Komplex, das Acetylderivat, das Pikrat und das Pikrolonat charakterisiert.

1. Synthese von Lanoxin

In der Eiweißliteratur wurden verschiedentlich Hauptvalenzbrücken zwischen Peptidketten diskutiert, welche neben den bekannten Cystinbrücken zur Stabilität beitragen sollen. So nahm J. B. Speakman⁴⁾ Sauerstoff-

¹⁾ Teil der Diplomarb. R. Dietrich, Heidelberg 1951.

²⁾ Teil der Diplomarb. W. Gerstner, Heidelberg 1953.

³⁾ III. Mitteil. über Serin; II. Mitteil. vergl. H. Zahn u. W. Gerstner, Biochem. Z. (im Druck); I. Mitteil.: H. Zahn u. W. Gerstner, Chem. Ber. 88, 1731 [1955], voranstehend.

⁴⁾ Conference of the Int. Soc. Leather Trades Chem. 1933; vergl. W. T. Astbury u. H. J. Woods, Philos. Trans. Roy. Soc. [London] Ser. A 232, 333 [1935].