

*p*-Aethylnormalpropylbenzolsulfamid, aus dem Kaliumsalz durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid und Eintragen des Reaktionsgemisches in Ammoniak, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen Blättchen, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 84° schmelzen.

Das Sulfanilid, erhalten durch Eintragen des Sulfochlorids in Anilin, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen Nadeln, die zu Büscheln vereinigt sind und bei 97—98° schmelzen.

**527. S. G. Hedin: Einige Condensationsproducte von Amidosäuren mit Benzolsulfonchlorid.**

(Eingegangen am 3. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Schon vor zwei Jahren habe ich Versuche über die Einwirkung von Benzolsulfonchlorid auf verschiedene Amidosäuren angestellt; in dessen habe ich geögert darüber zu berichten, weil ich eine vollständige Untersuchung über das Verhalten des Benzolsulfonchlorids gegen Eiweisskörper beabsichtigte. Da jedoch im vorletzten Hefte dieser Berichte XXIII, 2962 Hinsberg: »Ueber Verbindungen von Säureradicalen mit Stickstoffbasen und andere stickstoffhaltige Körper« berichtet hat, will ich kurz meine bisherigen Resultate mittheilen.

Im Jahre 1888 hat Ihrfelt eine Arbeit veröffentlicht über Untersuchungen, die er im Auftrag von Hrn. Professor Blomstrand über die Einwirkung von Benzolsulfonchlorid auf Glycocoll bei Gegenwart von Alkalien gemacht hatte<sup>1)</sup>. Derselbe hatte durch Einwirkung von Benzolsulfonchlorid auf in Natronlauge gelöstes Glycocoll ein Reaktionsgemisch erhalten, aus dem durch Ansäuern ein in Wasser schwerlöslicher Niederschlag von der Zusammensetzung: HO . CO . CH<sub>2</sub> . NH . SO<sub>2</sub> . C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; ausfiel. Diese Säure ist in Aether und Essigäther leicht, in Alkohol nicht so sehr löslich. Sie wird beim Kochen mit Mineralsäuren nicht gespalten.

Bei meinen Arbeiten bin ich so verfahren, dass ich die betreffende Amidosäure in Kalilauge gelöst und unter Erwärmen und Umschütteln allmählich eine äquivalente Menge von Benzolsulfonchlorid abwechselnd mit Kalilauge zugesetzt habe, sodass die Lösung immer stark alkalisch reagirte.

<sup>1)</sup> Några nya glycocollderivat, Lund 1888. (Inaug.-Diss.)

Nachdem alles Chlorid gelöst worden war, habe ich erkalten lassen, wenn nöthig filtrirt und eine starke Säure zugesetzt. In den meisten Fällen ist dabei ein ziemlich reichlicher Niederschlag von der Benzolsulfonverbindung der Amidosäuren entstanden. Fast alle so erhaltenen Körper sind in kaltem Wasser schwer löslich und können also leicht gereinigt werden. Die Wasserlösungen reagiren sauer.

Mit Alanin habe ich in dieser Weise einen Körper bekommen, der aus Wasser in feinen Nadeln krystallisirte. Ueber Schwefelsäure getrocknet gab die Substanz folgende Resultate:

0.2743 g Substanz gaben 14 ccm Stickstoff (13° C. und 777 mm Barom.) = 0.0169 g Stickstoff.

0.1226 g Substanz gaben 0.1245 g Baryumsulfat = 0.01717 g Schwefel.

	Gefunden	Berechnet für $\text{HO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
N	6.18	6.11 pCt.
S	14.00	13.97 »

Schmilzt bei 126° aber unter Wasser schon unter 100°; ist schwer löslich in kaltem, leicht in warmem Wasser, Alkohol, Aether, Essigäther.

Das Condensationsproduct mit Leucin krystallisirt in langen, schönen Nadeln; wurde bei 65° getrocknet.

0.3025 g Substanz gaben 13.6 ccm Stickstoff (10° C. und 777 Barom.) = 0.0167 g Stickstoff.

0.3966 g Substanz gaben 0.3370 g Baryumsulfat = 0.04647 g Schwefel.

	Gefunden	Berechnet für $\text{HO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_5\text{H}_{10} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
N	5.52	5.17 pCt.
S	11.72	11.81 »

Schmelzpunkt 86°; ist schwerer löslich in Wasser als das aus Anilin erhaltene Product; leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform.

Die Asparaginsäureverbindung:  $(\text{HOCO})_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , krystallisirt schön in rhomboïdähnlichen Krystallen.

0.5089 g Substanz gaben 22.1 ccm Stickstoff (9° C. und 760 mm Barom.) = 0.0266 g Stickstoff.

0.1598 g Substanz gaben 0.1366 g Baryumsulfat = 0.01884 g Schwefel.

	Gefunden	Berechnet
N	5.23	5.13 pCt.
S	11.79	11.72 »

Schmelzpunkt 170. Löslichkeit wie bei der Alaninverbindung.

Aus dem Reactionsproduct des Benzolsulfonchlorids auf Glutaminsäure erhielt ich beim Ansäuern keinen Niederschlag; darum habe ich die Lösung mit Aether extrahirt; der Aetherrückstand war

ein Syrup, der über Schwefelsäure allmählich fest wurde. Bei 100° getrocknet gab die Substanz folgende Resultate:

0.3629 g Substanz gaben 16.5 ccm Stickstoff (9.749° mm Bar.) = 0.01934 g Stickstoff.

0.1863 g Substanz gaben 0.1453 g Baryumsulfat = 0.02005 g Schwefel.

	Gefunden	Berechnet für $(\text{HOCO})_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
N	5.33	4.88 pCt.
S	10.76	11.15 »

Die Analysen deuten darauf hin, dass die Verbindung nicht völlig rein war, wodurch erklärlich wird, dass sie nicht krystallisirt erhalten wurde. Von allen übrigen von mir untersuchten Verbindungen dieser Art unterscheidet sie sich durch ihre leichte Löslichkeit in Wasser.

Schliesslich habe ich auch Tyrosin in Arbeit gezogen. Dabei waren indessen die Verhältnisse verwickelter als in den vorigen Fällen. Beim Ansäuern des Reactionsproductes schied sich ein Niederschlag von der Zusammensetzung:  $\text{HO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_3 < \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \\ \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$  aus. Doch enthielt der Niederschlag auch eine andere leichter lösliche Verbindung, die auch aus der Lösung nach längerem Stehen auskrystallisirte.

Analyse der schwerer löslichen Verbindung:

0.3191 g Substanz gaben 10.3 ccm Stickstoff (5° C. und 765 mm Barom.) = 0.0127 g Stickstoff.

0.1098 g Substanz gaben 0.0772 g Baryumsulfat = 0.01065 g Schwefel.

	Gefunden	Berechnet
N	3.98	4.36 pCt.
S	9.70	9.97 »

Die leichter lösliche Verbindung enthält bedeutend mehr Schwefel als die andere; indessen stimmen die erhaltenen Werthe (3.31 pCt. N, 12.32 pCt. S) mit keiner annehmbaren Formel überein; vielleicht habe ich sie nicht rein erhalten können.

Ausserdem habe ich aus den Digestionsproducten von Fibrin mit Pancreassaft durch Behandlung in alkalischer Lösung mit Benzolsulfonchlorid und Ansäuern ein Oel bekommen, das sich durch seine fast vollständige Unlöslichkeit in Wasser von allen oben beschriebenen Verbindungen unterscheidet. Durch Lösung in absolutem Alkohol und danach in Chloroform einigermaassen gereinigt, scheint es annähernd ein Molekül Schwefel auf ein Molekül Stickstoff zu enthalten (6.30 pCt. N, 13.20 pCt. S). Ob hier ein Gemisch oder eine einfache Verbindung vorliegt, geht aus meinen bisherigen Untersuchungen nicht hervor.

Toluolparasulfonchlorid geht glatt mit Amidosäuren Verbindungen ein und giebt auch mit den Digestionsproducten von Fibrin mit Tyrosin ein Oel, das folgende Werthe gegeben hat: 5.90 pCt. N, 11.90 pCt. S.

Endlich sei noch erwähnt, dass ich mit benzolsulfonsaurem Natron einige Fütterungsversuche angestellt habe, um nachzusehen, ob dieses Salz im Thierkörper in Benzolsulfonglycin ( $\text{HO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ) übergeführt wird in derselben Weise, wie benzoësaures Natron in Hippursäure theilweise übergeht. So habe ich Kaninchen 20 g benzolsulfonsaures Natron mit dem Futter vermischt gegeben; in einem Versuche war das Salz mit Glycocoll gemischt, in einem andern nicht. Auch habe ich selbst während 4 Tagen 1.5–2 g täglich genommen. Den gesammelten Harn habe ich concentrirt, Schwefelsäure zugesetzt und mit Essigäther oder Aether so lange ausgeschüttelt, als etwas aufgenommen wurde. Im Aetherrückstand war indessen in keinem Fall irgend ein schwefelhaltiger Körper vorhanden. Die betreffende Verbindung scheint also im Thierkörper nicht gebildet werden zu können.

Leipzig, im October 1890.

### 528. R. Wegscheider: Zur Kenntniss der Dinaphtyle.

(Eingegangen am 5. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von den Pikrinsäureverbindungen der Dinaphtyle ist bis jetzt nur die des  $\alpha$ - $\alpha$ -Dinaphtyls <sup>1)</sup> bekannt; Pikrinsäureverbindungen der beiden anderen Dinaphtyle sollen im folgenden beschrieben werden.

1. Pikrinsäureverbindung des  $\alpha$ - $\beta$ -Dinaphtyls. Zu der heissen Lösung von 1 g des Kohlenwasserstoffs in 25 ccm Alkohol wurde eine heisse Lösung von 1.5 g Pikrinsäure in 8 ccm Alkohol gegossen. Beim Erkalten schieden sich Nadeln ab, welche die Flüssigkeit breiig erfüllten und durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt wurden. Sie sind goldgelb (nach Radde's Farbenskala Farbe 6 r) und schmelzen bei 155–156°. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_{14} + \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{NO}_2)_3$ . Da die Verbindung von Wasser nicht benetzt wird, wurde sie bei der Analyse mit Alkohol übergossen und nach Zusatz von wässrigem Ammoniak bei gelinder Wärme zur Trockne eingedampft; aus dem Rückstand wurde das Ammonpikrat mit Wasser ausgezogen.

	Berechnet	Gefunden
$\text{C}_{20}\text{H}_{14}$	52.6	52.7 pCt.

Den Schmelzpunkt des  $\alpha$ - $\beta$ -Dinaphtyls habe ich bei 79–80° gefunden.

<sup>1)</sup> H. Walder, diese Berichte XV, 2171.