

HNO<sub>3</sub> aufgelöst worden, worauf der Lösung 6 Tropfen einer verdünnten Selensäurelösung zugefügt wurden. Das Ergebnis der Elektrolyse ist in folgender Tabelle enthalten, die in Fig. 2 noch einmal graphisch wiedergegeben ist.

Tabelle II.

Dauer Min.	Stromstärke Amp	Temperatur	BaSeO <sub>4</sub> in 1 ccm Lösung g	H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub> in 1 ccm Lösung g	Strom- ausbeute %
0	—	—	0.010	0.005	—
15	3.2	75°	0.031	0.016	8
32	3.1	65°	0.083	0.043	12
52	3.0	75°	0.127	0.066	9
90	2.9	75°	0.250	0.129	10

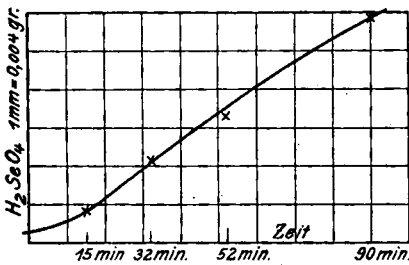


Fig. 2.

Ein Vergleich der beiden Tabellen zeigt deutlich, daß die anodische Bildung von Selensäure durch die Anwesenheit einer kleinen Menge dieser Säure erheblich beschleunigt wird. Nach 15 Minuten haben sich in der reinen SeO<sub>2</sub>-Lösung nur 0.002 g H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> in 1 ccm gebildet, in der H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>-haltigen Lösung

aber unter sonst gleichen Umständen 0.16—0.005 = 0.011 g H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>. Nach 90 Minuten sind die betreffenden Werte sogar auf 0.056 und 0.129—0.005 = 0.124 g H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> gestiegen. Wie dieser günstige autokatalytische Einfluß zu erklären ist, können wir noch nicht mit Sicherheit sagen. Darüber wird die Fortsetzung unserer Versuche hoffentlich Klarheit schaffen.

#### 143. Hans Pringsheim: Zur Methylierung der Glucosaminsäure. (Ein Weg vom Zucker zum Betain.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

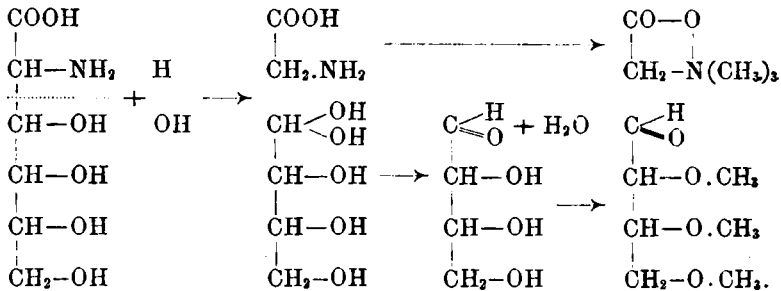
(Eingegangen am 14. Juni 1915;

vorgetragen in der Sitzung am 28. Juni 1915 von H. Pringsheim.)

Bei der Alkylierung von Aminosäuren mit Dimethylsulfaten ist im allgemeinen ein Eintritt der Methyl- oder Äthylgruppe am Stickstoff zu beobachten, ohne daß eine Loslösung der Aminogruppe vom Kohlenstoffskelett eintritt. Man kann so zu den Betainen gelangen.

Eine Ausnahme machte die Asparaginsäure; bei ihrer Alkylierung mit Dimethyl- oder Diäthylsulfat wird Fumarsäure gebildet, während die Aminogruppe als Trimethyl- resp. Diäthylamin abgespalten wird<sup>1)</sup>.

Eigenartig ist das Ergebnis der Methylierung der Glucosaminsäure. Es findet hierbei eine Spaltung des Moleküls statt, derart, daß die alkylierte Aminogruppe im Betain der Amino-essigsäure, dem gewöhnlichen Betain, wieder aufgefunden wird, während der Rest des Zuckermoleküls sich in einen nicht krystallisierenden Sirup verwandelt. Man muß annehmen, daß die Sprengung durch Hydrolyse in der folgenden Art bewirkt wird:



Auf diese Weise würde neben dem Betain eine Tetrose entstehen. In der Tat konnte die Anwesenheit eines reduzierenden Körpers durch Fehlingsche Lösung nachgewiesen werden. Die Isolierung der Tetrose in Gestalt eines Osazons gelang jedoch nicht. Vermutlich hat, wenigstens teilweise Methylierung der Hydroxylgruppen des Zuckers stattgefunden, da ja eine Methylierung von Zuckern mit Dimethylsulfat nach den neuen Untersuchungen von Haworth<sup>2)</sup> erreichbar ist.

Die Umwandlung eines Derivates der Glucose, wie es die Glucosaminsäure darstellt, in das Derivat einer Aminosäure bietet ein gewisses physiologisches Interesse. Sie zeigt einen Weg an, wie der Organismus vom Zucker ausgehend zum Betain gelangen kann: denn die Amydierung von Zuckern und die Oxydation der Aminozucker zu den entsprechenden Säuren dürften im Reaktionsbereich der möglichen Stoffwechsellumsetzungen liegen. Die Methylierung aber ist häufig, speziell bei pflanzlichen Organismen, nachgewiesen worden. Man kann deshalb die Annahme machen, daß z. B. das in der Zuckerrübe in so bedeutenden Mengen sich anhäufende Betain einer derartigen Reaktionsfolge sein Auftreten verdankt. Im weiteren Sinne liegt hier auch eine Umwandlung von Zucker in Eiweiß vor, und es ist in diesem Zusammenhange bemerkenswert, daß aus dem Zucker

<sup>1)</sup> J. Novák, B. 45, 834 [1912].

<sup>2)</sup> Soc. 107, 8 [1915].

durch die hier durchgeführte Reaktion gerade das Derivat des Glykokolls hervorgeht, der einzigen Aminosäure, deren Neubildung im tierischen Organismus unabhängig von der gereichten Nahrung im Gegensatz zu den andern Aminosäuren nachgewiesen ist.

Das Betain wurde in Gestalt seines Chlorhydrates isoliert und durch sein Golddoppelsalz charakterisiert. Die Methylierung der Glucosaminsäure geschah mit Dimethylsulfat und Barythydrat. Auf diesem Wege gelingt es alle Schwefelsäure aus der Lösung als Bariumsulfat zu entfernen und schließlich zum krystallisierten Betain-chlorhydrat zu gelangen, während die Trennung des Methylierungsproduktes der Glucosaminsäure vom methylschwefelsauren Alkali bei der Verwendung von Kali- oder Natronlauge unüberwindliche Schwierigkeiten bot. Die Umwandlung von Dimethylsulfat in methylschwefelsaures Barium geht bei Wasserbadtemperatur glatt vonstatten. Bleibt die Reaktion bei dieser Stufe stehen, so ist auch hier keine Trennung des Methylierungsproduktes vom alkylschwefelsauren Barium möglich. Dieses muß daher völlig verseift werden; diese Verseifung gelingt aber in alkalischer Lösung mit Baryt selbst beim Kochen nicht. Dagegen kommt man bei langem Kochen bei Gegenwart von Bariumchlorid und Salzsäure zum Ziele. So erklärt es sich, daß das Betain schließlich in Form seines Chlorhydrates krystallinisch abgeschieden wird.

Der Gedanke lag nahe, die Methylierung von vornherein in saurer Lösung mit Chlorbarium auszuführen. Bei diesem Vorgehen wurde jedoch kein Betain-chlorhydrat, sondern nur ein nicht krystallisierender Sirup erhalten; offenbar ist die Spaltung des Moleküls der Glucosaminsäure in Betain und eine methylierte Tetrose nur in alkalischer Lösung möglich, während in saurer Lösung wohl ein methyliertes Betain der Glucosaminsäure gewonnen wird, dessen nähere Untersuchung kaum lohnend erschien.

Die zu den Versuchen verwandte Glucosaminsäure wurde nach dem Verfahren von Pringsheim und Ruschmann<sup>1)</sup> dargestellt. Das für die Methylierung gebrauchte Produkt analysierte wie folgt:

0.1623 g Sbst.: 10.3 ccm N (23°, 764 mm).

$C_8H_{13}O_6N$ . Ber. N 7.18. Gef. N 7.36.

Sein optisches Drehungsvermögen stimmte mit den früher erhaltenen und den von E. Fischer und H. Leuchs<sup>2)</sup> angegebenen Werten überein:

0.3583 g Sbst. gelöst in 2.5-prozentiger Salzsäure. Gesamtgewicht der Lösung 5.0630 g. Drehung bei 24° und Natriumlicht  $-1.08^\circ$ .  $d^{24} = 1.0500$ .  $[\alpha]_D^{24} = -14.55^\circ$ . Frühere Werte  $-14.57^\circ$ ,  $-14.65^\circ$ .

<sup>1)</sup> B. 48, 680 [1915].

<sup>2)</sup> B. 36, 24 [1903].

6.5 g Glucosaminsäure wurden in 500 ccm Wasser gelöst und 28 g Barythydrat in der Kälte zugegeben. Nach deren Lösung versetzte man mit 18 g Dimethylsulfat, die sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade zuerst am Boden der Flüssigkeit absetzten, in kurzer Zeit aber in Lösung gingen. Hierauf wurde mehrere Stunden bei Wasserbadtemperatur erhitzt, wobei unter Braunfärbung der Flüssigkeit Abscheidung einer geringen Menge von Bariumsulfat erfolgte. Nachdem dieses abfiltriert worden war, konnte die Flüssigkeit mit Tierkohle völlig entfärbt werden. Darauf wurde mit Salzsäure schwach angesäuert, eine Lösung von 22 g Bariumchlorid zugegeben und am Rückflußkühler gekocht. Hierbei scheidet sich nach und nach reichlich Bariumsulfat ab, das, um Stoßen zu vermeiden, mehrfach abfiltriert wurde. Nachdem die Zersetzung des methylschwefelsauren Bariums vollendet war, wozu mehrstündiges Kochen nötig ist, wurde das überschüssige Chlorbarium quantitativ mit Schwefelsäure zerlegt und die nun wiederum braun gefärbte Flüssigkeit von neuem mit Tierkohle entfärbt. Dann wurde sie im Vakuum bei etwa 50° stark eingedampft und der Rest der Flüssigkeit in einer Schale im Schwefelsäureexsiccator verdampfen gelassen. Man erhält so einen von reichlich Krystallen durchsetzten Sirup, der auf Ton gestrichen wurde. Die dann rein weiß erhaltene Krystallmasse wurde in der Hitze in 96-prozentigem Alkohol gelöst und über Nacht im Eisschrank aufbewahrt. Die Krystallisation kann dann durch Zusatz von Essigäther vervollständigt werden. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wurde unter Zugabe von Essigäther 1 g Betain-chlorhydrat erhalten, was etwa 20% der theoretischen Ausbeute entspricht. Der Schmelzpunkt der Substanz wurde in Übereinstimmung mit früheren Angaben bei 227—228° gefunden.

0.1607 g Sbst.: 0.2300 g CO<sub>2</sub>, 0.1119 g H<sub>2</sub>O. — 0.1721 g Sbst.: 13.15 ccm N (19°, 767 mm). — 0.1949 g Sbst.: 0.1815 g AgCl.

C<sub>5</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>NCl (153.58). Ber. C 39.07, H 7.87, N 9.14, Cl 23.08.

Gef. » 39.03, » 7.79, » 9.02, » 23.03.

Das Chloraurat wurde durch Fällen der wäßrigen Lösung des Betain-chlorhydrates mit Goldchloridlösung erhalten. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus 1-prozentiger Salzsäure<sup>1)</sup> wurde der Schmelzpunkt von 245° (unkorr.) erreicht und ein der Zusammensetzung C<sub>5</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N. AuCl<sub>4</sub> entsprechender Goldgehalt gefunden.

0.1610 g Sbst.: 0.0692 g Au.

Ber. Au 43.14. Gef. Au 42.98.

<sup>1)</sup> Vgl. E. Fischer, B. 35, 1593 [1902].