

## 48. Edmund O. von Lippmann:

## Stickstoff-haltige Bestandteile von Rüben und Rübenprodukten.

(Eingegangen am 10. Dezember 1923.)

Anschließend an meine Arbeit vom Jahre 1896<sup>1)</sup> machte ich schon 1902 in dem Fachblatte »Die Deutsche Zuckerindustrie« auf S. 270 eine vorläufige Mitteilung über die Anwesenheit weiterer N-haltiger Substanzen in Rüben, Melassen und Entzuckerungslaugen, und glaubte damals, eine baldige ausführliche Veröffentlichung in Aussicht stellen zu dürfen. Zu einer solchen, wie überhaupt zu einer gründlichen Fortsetzung der Untersuchungen kam es aber nicht und kann es unter den derzeitigen Verhältnissen auch nicht mehr kommen; daher bringe ich im Nachstehenden nur ganz kurz einige der 1902 erwähnten Ergebnisse nebst ihren Unterlagen zur Kenntnis, um sie vor völliger Vergessenheit zu bewahren. Auf die Einzelheiten der langwierigen und schwierigen Fällungen mit Phosphorwolframsäure, Quecksilbersalzen, usw., sowie auf jene der Fraktionierung einzugehen, hätte keinen Zweck, da die Methoden zumeist überholt sind, und ohnehin bei derlei Gemischen nie sicher zum Ziele führen.

Aus Entzuckerungslaugen wurden folgende Hexonbasen gewonnen: 1. *d*-Arginin (schon 1896 isoliert, s. oben),  $C_6H_{14}O_2N_4$  (ber. C 41.37, H 8.00, N 32.23, O 18.40; gef. C 41.17, H 8.14, N 32.10, O 18.59). Es bildete Gruppen kleiner Tafeln vom Schmp. 207°, die sich leicht in Wasser, kaum in Alkohol lösten; die Verbindung  $C_6H_{14}O_2N_4, HCl$  (ber. Cl 16.86; gef. Cl 16.92) krystallisierte in farblosen Täfelchen und zeigte für  $c=5$  in Wasser  $\alpha_D^{20} = +11.25^\circ$ ; die charakteristische Verbindung  $C_6H_{14}O_2N_4, HNO_3 + \frac{1}{2}H_2O$  (ber.  $H_2O$  3.65; gef.  $H_2O$  3.73) schoß in feinen Nadeln vom Schmp. 125° an, war in kaltem Wasser und Alkohol kaum löslich, in heißem Wasser und Weingeist leicht, und zeigte für  $c=3$   $\alpha_D^{20} = +10.02^\circ$ ; das Pikrat schied sich in langen, goldglänzenden Nadeln ab. — 2. *d*-Lysin,  $C_6H_{14}O_2N_2$  (ber. C 49.31, H 9.59, N 19.18, O 21.92; gef. C 49.11, H 9.68, N 19.08, O 22.13), weiße, undeutlich krystallinische, in Wasser leicht lösliche Masse; die Verbindung  $C_6H_{14}O_2N_2, 2HCl$  (ber. Cl 32.11; gef. Cl 32.21) bildete farblose Krystalle vom Schmp. 193.5° und zeigte für  $c=3$  in Wasser  $\alpha_D^{20} = +15.42^\circ$ ; das vorsichtig völlig getrocknete Chloroplatinat schmolz bei 222°. — 3. *l*-Histidin,  $C_6H_9O_2N_3$  (ber. C 46.45, H 5.81, N 27.10, O 20.64; gef. C 46.22, H 5.99, N 27.16, O 20.63), farblose Blätter, die oberhalb 280° unter Zersetzung schmolzen, sich leicht in heißem Wasser, wenig in Alkohol, gar nicht in Äther lösten, und für  $c=2$   $\alpha_D^{20} = -39.48^\circ$  zeigten. Quecksilberchlorid bewirkte Fällung, Silbernitrat nebst etwas Ammoniak lieferte die in überschüssigem Ammoniak leicht lösliche Verbindung  $C_6H_7O_2N_3Ag_2 + H_2O$ , die 55.61% Ag enthielt (ber. 55.81).

Von sonstigen Bestandteilen ließen sich isolieren: 1. Pyrrolidin- $\alpha$ -carbonsäure (Prolin),  $C_5H_9O_2N$  (ber. C 51.17, H 7.82, N 12.18, O 27.83; gef. C 51.02, H 8.01, N 12.24, O 27.93); die schwach süß schmeckende Substanz krystallisierte in feinen Nadeln, die wasserfrei bei 203° schmolzen, löste sich leicht in Wasser und Alkohol (auch in absolutem), und zeigte, wie meistens, infolge weitgehender Racemisierung, nur schwache Linksdrehung,  $\alpha_D^{20} = -3.12^\circ$ ; das Pikrat,  $C_5H_9O_2N, C_6H_5O_7N_3$ , bildete glänzende

1) B. 29, 2945 [1896].

gelbrote Nadeln vom Schmp. 137°. — 2. Skatol-carbonsäure,  $C_{10}H_9O_2N$  (ber. C 68.57, H 5.14, N 8.00, O 18.29; gef. C 68.21, H 5.34, N 8.03, O 18.42), feine Nadeln, die bei 162.5° schmolzen und alsbald in Kohlendioxyd und Skatol zerfielen, sich wenig in heißem Wasser und Benzol, leicht aber in Alkohol und Äther lösten; die Verbindung  $C_{10}H_8O_2NAg$  (ber. Ag 59.34; gef. Ag 59.12) fällt als weißer, schwer löslicher Niederschlag aus. Die salzsaure Lösung der Substanzen färbte sich beim Verrühren mit einigen Tropfen sehr verdünnter Eisenchlorid-Lösung intensiv rotviolett. Vielleicht ist die Skatol-carbonsäure ein Derivat des Tryptophans, das ich schon vor Jahren, neben *l*-Phenyl-alanin, Heptaphorin und anderen dergleichen Stoffen, in den bleichen Schößlingen der in den Mieten ausgewachsenen Rüben vorfand<sup>2)</sup>; das in den Laugen der Melassen-Entzuckerung in erheblicher Menge auftretende Skatol<sup>3)</sup> verdankt vermutlich ihr seinen Ursprung. — 3. *l*-Cystin,  $C_6H_{12}O_4N_2S_2$  (ber. C 30.00, H 5.00, N 11.68, S 26.66, O 26.66; gef. C 29.81, H 5.21, N 11.60, S 26.39, O 26.99); die Substanz krystallisierte in Gruppen kleiner Täfelchen, die gegen 260° unter Zersetzung schmolzen, löste sich kaum in Wasser und Alkohol, leicht aber in Ammoniak, starken Säuren und Alkalien, wurde aus letzterer Lösung durch Essigsäure ausgefällt, zeigte in 10-proz. salzsaurer Lösung für  $c=2 \alpha_D^{20} = +221^\circ$ , lieferte krystallisierte, aber unbeständige Salze, wurde durch Phosphorwolframsäure abgeschieden und gab beim Erhitzen mit einigen Tropfen Natronlauge auf einem Silberblech den charakteristischen Fleck von Schwefelsilber. Vorgefunden wurde das Cystin in einer stark ammoniakalischen Lauge des Weinrichschen Elutionsverfahrens, aus der es sich beim Verdunsten des Alkohols und Ammoniaks ganz zuletzt ausschied; der Rückstand nahm dabei einen ekeleregenden, an Mercaptane erinnernden Geruch an, der ihm vorher nicht angehaftet hatte. Vermutlich entstand das Cystin erst beim Zerfall eines anderen, komplizierten Körpers, wofür auch seine Löslichkeits-Verhältnisse und seine geringe Beständigkeit sprechen dürften; jedenfalls ist sein Auftreten recht bemerkenswert.

Aus den Säften in den Mieten ausgewachsener, sowie frisch geernteter, aber noch unreifer Rüben wurden in geringer, z. T. sehr geringer Menge gewonnen: 1. *l*-Phenyl-alanin (dieses öfters),  $C_9H_{11}O_2N$  (ber. C 65.45, H 6.47, N 8.49, O 19.39; gef. C 65.24, H 6.62, N 8.56, O 19.52); es schoß in Gruppen kleiner, süßlich schmeckender Prismen vom Schmp. 263° an, war z. T. unzersetzt sublimierbar, löste sich etwas in kaltem Wasser und heißem Alkohol, leicht in heißem Wasser und in Äther, gut in Ammoniak, zeigte für  $c=2.5 \alpha_D^{20} = -38.50^\circ$  und gab ein weißes, körniges Silbersalz,  $C_9H_{10}O_2NAg$  (ber. Ag 39.70; gef. Ag 39.59). — 2. Eine Substanz  $C_{18}H_{20}O_6N_2$  (ber. C 62.79, H 5.81, N 8.14, O 23.26; gef. C 62.52, H 6.00, N 8.10, O 23.38); sie bildete weiße, sehr harte Kryställchen vom Schmp. 275°, löste sich leicht in heißem Wasser, kaum in organischen Mitteln, merklich jedoch in verd. Säuren und Alkalien und zeigte für  $c=0.5$  in schwach salzsaurer Lösung  $\alpha_D^{21} = +94.15^\circ$ , in schwach alkalischer aber bloß  $+38.65^\circ$ ; bei andauernder vorsichtiger Hydrolyse ergab sie lediglich Tyrosin, das in jeder Hinsicht mit dem i. J. 1884 von mir aus Melasse erhaltenen übereinstimmte<sup>4)</sup>, auch in der (seinerzeit von Landolt ermittelten) Rotation. Vermutlich war

<sup>2)</sup> vergl. B. 49, 107 [1916].

<sup>3)</sup> B. 49, 106 [1916].

<sup>4)</sup> B. 17, 2837 [1884].

daher dieser Körper identisch mit dem kürzlich von Fränkel und Feldsberg beschriebenen Tyrosin-anhydrid<sup>5)</sup>.

3. Eine Substanz  $C_6H_7O_4N$  (ber. C 45.86, H 4.45, N 8.93, O 40.76; gef. C 45.61, H 4.65, N 9.00, O 40.74); sie krystallisierte in weißen Prismen vom Schmp. 125°, löste sich leicht in Wasser und Alkohol, kaum in Äther, war optisch-inaktiv und lieferte bei der Hydrolyse Ammoniak und Tricarballylsäure; wahrscheinlich lag in ihr das später von Thole und Thorpe aus Pyrrolidon-Derivaten gewonnene Tricarballylsäure-imid vor<sup>6)</sup>. Hiernach bestätigt sich wohl die Annahme, daß die Tricarballylsäure, die ich i. J. 1878 in kalk-haltigen Niederschlägen der Verdampfapparate bei Verarbeitung unreifer Rüben auffand, nicht aber in diesen selbst<sup>7)</sup>, doch schon als solche in den Rüben enthalten ist, vielleicht in Form eines Amides oder Imides; erinnert sei auch an das von mir beobachtete Auftreten der Citrazinsäure gelegentlich der Verarbeitung abnormer Rüben<sup>8)</sup>. — Zur näheren Untersuchung reichte die Menge der beiden zuletzt erwähnten Stoffe nicht hin.

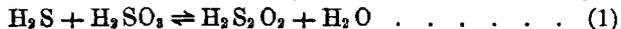
Fast sämtliche Analysen und Bestimmungen waren Hrn. H. Siber zu verdanken.

#### 44. F. Foerster und E. Th. Mommsen: Beitrag zur Kenntnis der Thiosulfate.

[Aus d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 26. November 1923.)

Wenn Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd in wäßriger Lösung aufeinander wirken, so entstehen, wie bekannt, freier Schwefel und eine Lösung von Penta- und Tetrathionsäure. Die nähere Untersuchung der hierbei sich abspielenden Vorgänge hat zu der Erkenntnis geführt<sup>1)</sup>, daß zunächst aus Schwefelwasserstoff und schwelliger Säure eine instabile und mit ihren Ausgangsstoffen im Gleichgewicht stehende Zwischenverbindung entsteht, und daß aus dieser erst die weiteren Umsetzungsprodukte sich bilden. Den Erscheinungen trägt am besten und zugleich in einfachster Weise die Annahme Rechnung, daß die Zwischenverbindung im Sinne der Gleichung:



entsteht, also ein Hydrat des hypothetischen Schwefeloxyds  $S_2O$  wäre. Dies wird besonders wahrscheinlich gemacht durch den Befund von E. Noack<sup>2)</sup>, daß eine Lösung mit allen Eigenschaften dieser Zwischenverbindung auch bei der Einwirkung von Wasser auf Chlorschwefel entsteht:



Die weitere Umwandlung dieser Zwischenverbindung in die stabilen Endprodukte verläuft in zweierlei Richtung, je nachdem  $H_2S$  oder  $H_2SO_3$  gegenüber dem Mol-Verhältnis 1:1 vorwalten: im ersteren Falle bildet sich vornehmlich freier Schwefel, im letzteren entstehen neben Schwefel die Polythionsäuren, und zwar um so reichlicher, je größer der Überschuß an  $H_2SO_3$  ist.

Zur Deutung des Mechanismus dieser letzteren Umwandlung erscheint die Annahme zweckmäßig, daß der Zwischenkörper zunächst mit der

<sup>5)</sup> Bio. Z. 120, 218; C. 1921, II 964.

<sup>6)</sup> Soc. 99, 1684; C. 1911, II 1855.

<sup>7)</sup> B. 11, 707 [1878], 12, 1649 [1879].

<sup>8)</sup> B. 26, 3061 [1893].

<sup>1)</sup> E. Heinze, J. pr. [2] 99, 109 [1919]; E. H. Riesenfeld und G. W. Feld, Z. a. Ch. 119, 225 [1921]; F. Foerster und A. Hornig, ebenda 125, 106 [1922].

<sup>2)</sup> Noch unveröffentlichte Untersuchung.