

mit Äther im Dunkeln. Engt man die ausgeätherte Lösung im Vakuum ein, so scheidet sich der Farbstoff krystallinisch ab. Zur Reinigung wird 3-mal aus kochender 2-n. Essigsäure unkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt dann 6 mg.

Lactoflavin stellt braunorange gefärbte, feine Nadeln dar, die mitunter zu kugeligen Drusen vereinigt sind und zwischen gekreuzten Nicols etwa gerade Auslöschung zeigen. Beim Erhitzen im Berl-Block (zugeschmolzenes Röhrchen) tritt von etwa 240° an zunehmende Dunkelfärbung und bei 267° (korrigiert 271°) Zersetzung unter Sintern ein.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 100° über Phosphorpentoxyd 5 Stdn. getrocknet.

2,329 mg Sbst.: 4,61 mg CO<sub>2</sub>, 1,14 mg H<sub>2</sub>O, 0,005 mg Asche. — 2,344 mg Sbst.: 4,575 mg CO<sub>2</sub>, 1,15 mg H<sub>2</sub>O, 0,025 mg Asche. — 2,242 mg Sbst.: 0,299 ccm N (22°, 752 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub> (376). Ber. C 54,4, H 5,33, N 14,9.  
Gef. „ 53,98, 53,81, „ 5,48, 5,54, „ 15,24.

Colorimetrische Bestimmung im Stufen-Photometer (C. Zeiss): Konzentrat. der Lösung (Wasser) = 0,005%, Schichtdicke = 0,25 cm, Wellenlänge = 470 mμ (Farbfilter S 47). Durchlässigkeit = 51%, ε = 1,17.

Der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft sprechen wir für die Überlassung von Apparaten unseren aufrichtigen Dank aus.

## 218. G. Schroeter: Über die chemische Konstitution der Aldehyd- und Keton-Bisulfite (III. (vorläufig.) Mitteil.<sup>1)</sup>).

[Aus d. Chem. Institut d. Tierärztl. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 23. Juni 1933.)

H. J. Backer und H. Mulder haben eine Arbeit „Dérivés acylés de l'acide amino-méthan-sulfonique“<sup>2)</sup> veröffentlicht, die sich mit unseren Arbeiten berührt. Die Autoren kommen zu dem Schluß, daß die von Reinking<sup>3)</sup> aus Formaldehyd-bisulfit und Ammoniak erhaltene Säure wahre Amino-methan-sulfonsäure ist, deren Beständigkeit durch Acylierung in der NH<sub>2</sub>-Gruppe (Ac.NH.CH<sub>2</sub>.SO<sub>3</sub>H) erhöht würde. — Wir haben ausgehend von einer neu aufgefundenen Sulfo-essighydrazidsäure, HO<sub>3</sub>S.CH<sub>2</sub>.CO.NH.NH<sub>2</sub>, eine Anzahl von Derivaten der wahren Amino-methan-sulfonsäure, wie R<sub>2</sub>N.SO<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.N:CO, R<sub>2</sub>N.SO<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>NH.CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.O.SO<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.N:CO, CO(NH.CH<sub>2</sub>.SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> usw., hergestellt und werden über die umfangreichen einschlägigen Beobachtungen an anderer Stelle eingehend berichten, sowie dort auch die Theorie erörtern. — Nur zwei zu der Theorie in Beziehung stehende Beobachtungen möchten wir jetzt schon mitteilen: 1) Die „Reinking-Säure“, wie wir die jetzige Amino-methan-sulfonsäure vorläufig benennen wollen, titriert sich nach unserer Beobachtung mit Phenol-phthalein und *n*/<sub>10</sub>-Natronlauge scharf als einbasische Säure, was bei einer echten Amino-sulfonsäure ebensowenig der Fall sein sollte,

<sup>1)</sup> vergl. B. **59**, 2341 [1926], **61**, 1616 [1928].

<sup>2)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas **52**, 454 [1933].

<sup>3)</sup> B. **38**, 1077 [1905].

wie bei der  $\beta$ -Amino-äthan-sulfonsäure, dem Taurin,  $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_3\text{H}$ . Das Taurin ist dem Schrifttum zufolge in verdünnter Lösung (1:500) mit Phenol-phthalein und Natronlauge neutral<sup>4)</sup> und verbraucht in konzentrierterer Lösung (1:32) mit *n*-Lauge nur 30% Äquivalent<sup>5)</sup>: Taurin läßt sich, wie die Amino-carbonsäuren, nur bei Gegenwart von Formaldehyd scharf titrieren (l. c.). 2) Als „acetaldehyd-schwefligsaures Ammoniak“ ist von verschiedenen Autoren schon vor langer Zeit<sup>6)</sup> ein aus Acetaldehyd-ammoniak und  $\text{SO}_2$  oder aus Acetaldehyd und Ammoniumbisulfid gewonnenes „Salz“ beschrieben und auf Grund wiederholter Analysen mit der Bruttoformel  $\text{C}_2\text{H}_7\text{NSO}_3$  belegt worden, das ebensowenig ein Salz ist, wie die „Reinking-Säure“; denn dieser Körper titriert sich, wie wir fanden, mit *n*-Natronlauge und Phenol-phthalein auch scharf als einbasische Säure von obiger Formel. Analog der Backerschen Formulierung (s. o.) der Reinking-Säure sollte diese Säure also  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{SO}_3\text{H}$  geschrieben und  $\alpha$ -Amino-äthan- $\alpha$ -sulfonsäure benannt werden. Sie wäre stellungs-isomer mit Taurin, und eine solche Säure sollte titrimetrisch noch schwächer sauer sein als Taurin<sup>7)</sup>. Nun titriert sich allerdings die neue Säure in verdünnter Lösung mit  $n/_{10}$ -Lauge nicht so scharf wie die Reinking-Säure, verbraucht aber auch in dieser starken Verdünnung, bei der Taurin sich neutral verhält, bis zum deutlichen Umschlag mit Phenol-phthalein noch 75–80% Äquivalent Lauge.

Schon aus diesen Feststellungen ist zu schließen, daß die Frage nach der chemischen Konstitution der Aldehyd-ammoniak-bisulfite noch nicht als geklärt anzusehen ist, sondern noch weiterer Bearbeitung bedarf, die, wie gesagt, bei uns im Gange ist.

### Beschreibung der Versuche.

ad 1) 0.1161 g „Reinking-Säure“, in 40 ccm Wasser mit 3 Tropfen 2-proz. Phenol-phthalein brauchten bei scharfem Umschlag 10.3 ccm  $n/_{30}$ -NaOH (Verdünnung rd. 1:500); ber. für  $\text{CH}_5\text{NSO}_3$  (Mol. 111) 36.0% NaOH, gef. 35.5 (Mol. 112.5). ad 2) Gemäß den Vorschriften des Schrifttums<sup>6)</sup> wurde „acetaldehyd-schwefligsaures Ammoniak“ bereitet; es bildet prismatische Krystallnadeln, die aus heißem Wasser (1:2) oder aus verd. Alkohol umkrystallisierbar sind: a) 0.5111 g in etwas Alkohol suspendiert, brauchten bei scharfem Umschlag 4.1 ccm *n*-NaOH; ber. für  $\text{C}_2\text{H}_7\text{NSO}_3$  (Mol. 125) 32.0% NaOH, gef. 32.07 (Mol. 124.6). b) 0.125 g, in 40 ccm Wasser mit 3 Tropfen 2-proz. Phenol-phthalein gelöst, brauchten bis zur deutlichen Rötung 7.8 ccm  $n/_{10}$ -NaOH (Verdünnung rd. 1:384), d. i. 78% d. Th.

<sup>4)</sup> Berthelot, Compt. rend. Acad. Sciences **132**, 1378 [1901].

<sup>5)</sup> H. Schiff, A. **319**, 64 [1901].

<sup>6)</sup> Petersen, A. **102**, 324 [1852]; Bunte, A. **170**, 311 [1873].

<sup>7)</sup> vergl. H. Schiff, l. c. S. 64.