

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 CO₂, 1,14 mg H₂O, 0,005 mg Asche. — 2,344 mg Sbst.: 4,575 mg CO₂, 1,15 mg H₂O, 0,025 mg Asche. — 2,242 mg Sbst.: 0,299 ccm N (22°, 752 mm).

C₁₇H₂₀N₄O₆ (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.¹⁾).

[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“²⁾ veröffentlicht, die sich mit unseren Arbeiten berührt. Die Autoren kommen zu dem Schluß, daß die von Reinking³⁾ aus Formaldehyd-bisulfit und Ammoniak erhaltene Säure wahre Amino-methan-sulfonsäure ist, deren Beständigkeit durch Acylierung in der NH₂-Gruppe (Ac.NH.CH₂.SO₃H) erhöht würde. — Wir haben ausgehend von einer neu aufgefundenen Sulfo-essighydrazidsäure, HO₃S.CH₂.CO.NH.NH₂, eine Anzahl von Derivaten der wahren Amino-methan-sulfonsäure, wie R₂N.SO₂.CH₂.N:CO, R₂N.SO₂.CH₂NH.CO₂C₂H₅, C₆H₅.O.SO₂.CH₂.N:CO, CO(NH.CH₂.SO₃H)₂ 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*/₁₀-Natronlauge scharf als einbasische Säure, was bei einer echten Amino-sulfonsäure ebensowenig der Fall sein sollte,

¹⁾ vergl. B. **59**, 2341 [1926], **61**, 1616 [1928].

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

³⁾ B. **38**, 1077 [1905].

wie bei der β -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 neutral⁴⁾ und verbraucht in konzentrierterer Lösung (1:32) mit *n*-Lauge nur 30% Äquivalent⁵⁾: 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 Zeit⁶⁾ ein aus Acetaldehyd-ammoniak und 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 α -Amino-äthan- α -sulfonsäure benannt werden. Sie wäre stellungs-isomer mit Taurin, und eine solche Säure sollte titrimetrisch noch schwächer sauer sein als Taurin⁷⁾. 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 CH_5NSO_3 (Mol. 111) 36.0% NaOH, gef. 35.5 (Mol. 112.5). ad 2) Gemäß den Vorschriften des Schrifttums⁶⁾ 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.

⁴⁾ Berthelot, Compt. rend. Acad. Sciences **132**, 1378 [1901].

⁵⁾ H. Schiff, A. **319**, 64 [1901].

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

⁷⁾ vergl. H. Schiff, l. c. S. 64.