

Zusatz von verd. Salzsäure wieder abgeschieden. Aus verd. Alkohol zarte Nadelchen, Schmp. 184°.

0.1641 g Sbst.: 0.1408 g AgJ.

$C_{10}H_8O_4Cl_2$. Ber. OC_2H_5 16.72. Gef. OC_2H_5 16.42.

Formel IV ist durch die Ester-Regel gegeben, um so mehr als durch partielle Verseifung des *norm.* Diäthylesters der isomere saure Ester entsteht.

3.4-Dichlor-phthalsäure-2-äthylester: Wurde sowohl durch partielle Verseifung einer alkohol. Lösung des *norm.* Diäthylesters mit Kaliumhydroxyd als auch durch Einwirkung von absol. Alkohol auf das Anhydrid der Säure gewonnen. Er krystallisiert aus verd. Alkohol in Prismen, Schmp. 164°.

0.2471 g Sbst.: 0.2101 g AgJ.

$C_{10}H_8O_4Cl_2$. Ber. OC_2H_5 16.72. Gef. OC_2H_5 16.31.

3-Äthoxy-3.6.7-trichlor-phthalid (V).

2 g 3.4-Dichlor-phthalsäure-1-äthylester wurden mit 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff und 2 ccm Thionylchlorid auf dem Wasserbade bis zur völligen Lösung der Substanz erwärmt und hierauf das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Durch Umkrystallisieren des Rückstandes aus Petroläther flache Prismen oder Tafeln, Schmp. 87°.

0.1870 g Sbst.: 0.2863 g AgCl.

$C_{10}H_7O_3Cl_3$. Ber. Cl 37.80. Gef. Cl 37.87.

Durch Behandeln des 3-Äthoxy-3.6.7-trichlor-phthalids mit absol. Alkohol bei Gegenwart von gefällttem Calciumcarbonat wurde der ψ -Diäthylester der 3.4-Dichlor-phthalsäure vom Schmp. 79° gewonnen.

Die weitere Anwendung der neuen Methode zur Darstellung von ψ -Ethern behalten wir uns vor.

267. Shigeru Tsunoo: Darstellung von Amino-oxy-propan-sulfonsäure und ihren Derivaten.

[Aus d. Physiolog.-chem. Institut d. medicin. Fakultät zu Nagasaki.]

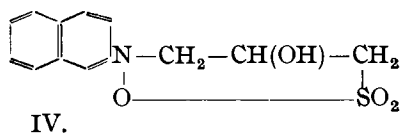
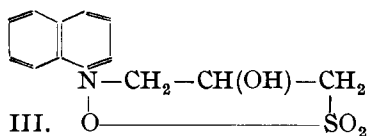
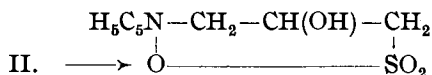
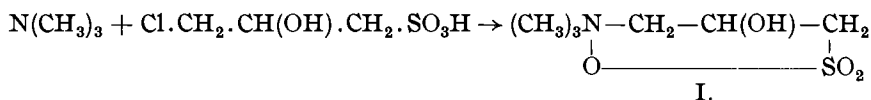
(Eingegangen am 8. Juni 1935.)

Nach Darmstädter¹⁾ verbindet sich das Epichlorhydrin bei 100° mit saurem schwefelsauren Natrium zum Natriumsalz einer wohlcharakterisierten Sulfonsäure, welche er Chlormethylo-isäthionsäure nannte. Dabei wurde die Bindungsstelle der Sulfonsäure nicht sicher bestimmt. Die Tatsache, daß die durch Erhitzen der Chlorverbindung mit überschüssigem Ammoniak künstlich dargestellte Amino-oxy-sulfonsäure eine Biuret-Reaktion zeigt, deutet darauf hin, daß die Substanz nach Tomitas²⁾ Anschauung im Molekül eine freie Atomgruppe $CH_2(NH_2).CH(OH)$ —hat. Dann muß der von Darmstädter dargestellte Chlorkörper als 1-Chlor-2-oxy-propan-sulfonsäure angenommen werden.

¹⁾ Darmstädter, A. **145**, 125 [1868].

²⁾ Tomita, Ztschr. physiol. Chem. **201**, 38 [1931].

Da 1-Amino-2-oxy-propan-sulfonsäure aus der Chlorverbindung leicht darzustellen ist und zum Taurin strukturell in sehr enger Beziehung steht, also möglicherweise auch in der Natur vorkommt, habe ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Tomita sie und Abkömmlinge von ihr synthetisch dargestellt. Zunächst ließ ich primäre und sekundäre Amine auf 1-Chlor-2-oxy-propan-sulfonsäure einwirken und bekam die entsprechenden Salze. Bei der Kondensation der Chlorverbindung mit Trimethylamin wurde das Sulfonsäure-betain (I) erhalten. Ähnliche Verbindungen wurden auch bei Einwirkung von Chlor-oxy-propan-sulfonsäure auf Pyridin (II), Chinolin (III) und Iso-chinolin (IV) dargestellt. Man dürfte dabei erwarten, daß hier der Prozeß in analoger Weise wie beim Trimethylamin verläuft:



Weiter habe ich das Verhalten der 1-Amino-2-oxy-propan-sulfonsäure einerseits gegen Benzoesäure, Phenylisocyanat und β -Naphthalin-sulfonsäure, und andererseits gegen Cholsäure geprüft. Da die Salze der β -Naphthalin-sulfoverbindung schwerer löslich sind als die des β -Naphthalin-sulfo-taurins, so kann man vielleicht meine Amino-sulfonsäure bei der Funktions-Prüfung der Leber nach Bergell³⁾ zweckmäßiger verwenden als Taurin.

Beschreibung der Versuche.

1-Chlor-2-oxy-propan-sulfonsäure.

11.3 g Natriumbisulfit werden in 22.5 ccm Wasser mit 10 g Epichlorhydrin im Rohr im siedenden Wasserbade erhitzt. Unter häufigem Schütteln geht das Epichlorhydrin in Lösung; nach etwa 2-stdg. Kochen läßt man die klare Flüssigkeit erkalten. Dabei scheiden sich schon im Rohr schöne Krystall-Aggregate des Natriumsalzes aus. Ausbeute 13.5 g. Zur weiteren Reinigung werden 50 g Natriumsalz in 1 l 50-proz. Alkohol gelöst, mit 30 g Oxalsäure in 250 ccm Alkohol versetzt und vom oxalsauren Natrium abfiltriert; das Filtrat wird dann eingedampft und zur Entfernung etwa noch vorhandenen Natriumsalzes mehrmals mit Äther-Alkohol ausgezogen. Der äther-alkoholische Auszug wird eingedampft, in Wasser gelöst und dann mit Bleicarbonat gesättigt. Nach dem Einengen des vom oxalsauren Blei abfiltrierten Filtrats scheidet sich das Bleisalz in dünnen, glasglänzenden Nadeln ab, die in Wasser leicht löslich sind. Ausbeute 32 g.

³⁾ Bergell, Ztschr. physiol. Chem. **97**, 260 [1916].

1-Amino-2-oxy-propan-sulfonsäure.

12 g Bleisalz werden in Wasser gelöst, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das von Schwefelblei abfiltrierte Filtrat stark eingengt und mit 20 g wäßrigem Ammoniak (35-proz.) im Rohr 5—10 Stdn. auf 100° erhitzt. Das überschüssige Ammoniak wird auf dem Wasserbade verjagt, der Rückstand in 300 ccm Wasser gelöst, mit Bleioxyd gekocht, bis das Ammoniak verschwunden und die Lösung fast chlor-frei geworden ist. Das Filtrat wird mit Schwefelwasserstoff gefällt, die Mutterlauge unter vermindertem Druck eingengt und im Eis-Schrank bis zur Krystallisation aufbewahrt. Ausbeute 3.0 g.

0.0498 g Sbst.: 0.0436 g CO₂, 0.0259 g H₂O. — 0.1588 g Sbst.: 10.2 ccm n₁₀-H₂SO₄.
— 0.1096 g Sbst.: 7.3 ccm n₁₀-H₂SO₄.

C₃H₇NSO₄. Ber. C 23.21, H 5.85, N 9.04.

Gef. „ 23.85, „ 5.79, „ 8.99, 9.32.

Die Säure löst sich leicht in heißem Wasser, dagegen nicht in den meisten organischen Solvenzien. Sie schmilzt bei 280° (unkorr.) unt. Zers. Sie reagiert gegen Lackmus schwach sauer. Wie erwartet, gibt sie eine Biuret-, sowie eine Ninhydrin-Reaktion.

1-Methylamino-2-oxy-propan-sulfonsäure: 12 g Bleisalz der 1-Chlor-2-oxy-propan-sulfonsäure wurden mit Schwefelwasserstoff zerlegt, die eingengte sirupöse, freie Säure mit 13.2 g Methylamin (in wäßriger Lösung) versetzt und im Rohr 10 Stdn. auf 100° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde auf dem Wasserbade unter Erneuerung des verdampften Wassers so lange erhitzt, bis das freie Methylamin entfernt war. Zuletzt wurde die sirupöse Flüssigkeit in 300 ccm Wasser gelöst und mit Barytwasser versetzt, bis kein Methylamin-Geruch mehr zu bemerken war. Nach genauem Ausfällen des Baryts mit verd. Schwefelsäure wurde das Filtrat unter vermindertem Druck zu einem dicken Sirup eingengt und in Alkohol eingegossen, der Niederschlag mit Alkohol ausgewaschen und aus wenig Wasser umkrystallisiert. Im ganzen sind 6.2 g büschel-förmig gruppierter, krystallisierte Säure gewonnen worden.

0.0475 g Sbst.: 0.0488 g CO₂, 0.0286 g H₂O. — 0.1196 g Sbst.: 7.1 ccm n₁₀-H₂SO₄.

C₄H₁₁NSO₄. Ber. C 28.38, H 6.51, N 8.28.

Gef. „ 28.00, „ 6.73, „ 8.31.

Die Säure schmilzt bei 180°; sie reagiert gegen Lackmus sauer und löst sich sehr leicht in Wasser, wenig in heißem Methylalkohol; in anderen organischen Solvenzien ist sie unlöslich. Sie hat sauren Geschmack. Ninhydrin- und Biuret-Reaktion sind positiv.

1-Dimethylamino-2-oxy-propan-sulfonsäure: 12 g Bleisalz der Chlor-oxy-propan-sulfonsäure wurden mit Schwefelwasserstoff entbleit und die freie Säure mit 10 g Dimethylamin (in wäßriger Lösung) im Rohr 5 Stdn. auf 100° erhitzt. Die auf dem Wasserbade unter Erneuerung des verdampften Wassers wiederholt abgedampfte sirupöse Flüssigkeit wurde in 300 ccm Wasser gelöst und mit Barytwasser versetzt, bis kein Dimethylamin-Geruch mehr zu bemerken war. Das vom Baryt durch Schwefelsäure befreite Filtrat wurde stark eingengt und mit absol. Alkohol gefällt. Der Niederschlag wurde mit Alkohol ausgewaschen und aus Wasser mit Tier-

kohle umkrystallisiert. Im ganzen bekam ich 7.0 g schöne Krystalle in Form von Prismen und Nadelchen, die bei 223° schmolzen.

0.0497 g Sbst.: 0.0591 g CO₂, 0.0303 g H₂O. — 0.2602 g Sbst.: 14.3 ccm *n*/₁₀-H₂SO₄.
C₅H₁₃NSO₄. Ber. C 32.71, H 7.11, N 7.65.
Gef. „ 32.42, „ 6.82, „ 7.69.

Die wäßrige Lösung dieser Säure reagiert gegen Lackmus sauer. Sie schmeckt süß-sauer. Die Löslichkeit dieser Verbindung ist die gleiche wie bei der Monomethylverbindung. Sie zeigt keine Ninhydrin-, wohl aber Biuret-Reaktion.

Einwirkung von Trimethylamin auf 1-Chlor-2-oxy-propan-sulfonsäure: 12 g Bleisalz der Chlorverbindung wurden mit Schwefelwasserstoff zerlegt, die freie Säure mit 10 g Trimethylamin (in wäßriger Lösung) unter Abkühlung versetzt und im Rohr 5 Stdn. auf 100° erhitzt. Durch Verjagen auf dem Wasserbade wurde das Trimethylamin möglichst beseitigt und die mit 300 ccm Wasser erhaltene Lösung mit Barytwasser versetzt, bis kein Trimethylamin-Geruch mehr zu beobachten war. Durch Zusatz von verd. Schwefelsäure wurde der Baryt ausgefällt, das Filtrat unter vermindertem Druck eingengt und mit absol. Alkohol gefällt. Der schnee-weiße Niederschlag wurde mit Alkohol ausgewaschen und dann aus Wasser umkrystallisiert: 7.5 g Tafeln und Nadeln. Sie lösen sich leicht in Wasser mit neutraler Reaktion; in heißem Methylalkohol sind sie löslich, in anderen organischen Lösungsmitteln dagegen nicht. Sie schmecken süß und schmelzen bei 286—287° unt. Zers. Ninhydrin- und Biuret-Reaktion negativ.

0.0491 g Sbst.: 0.0659 g CO₂, 0.0337 g H₂O. — 0.2194 g Sbst.: 11.3 ccm *n*/₁₀-H₂SO₄.
C₅H₁₃NSO₄. Ber. C 36.52, H 7.65, N 7.11.
Gef. „ 36.59, „ 7.68, „ 7.21.

1-Anilino-2-oxy-propan-sulfonsäure: 7.0 g freie Chlor-oxy-propan-sulfonsäure wurden mit 30 g Anilin im Rohr 5 Stdn. im Wasserbade erhitzt. Der stark gerötete Rohr-Inhalt wurde bis zur Krystallisation eingengt. Nach mehreren Stunden saugt man die Krystalle ab, wäscht sie gründlich mit Äther und trocknet sie im Vakuum über Schwefelsäure. So wurden 4.2 g goldgelbe, schöne Krystalle erhalten, die ich zur Analyse in Alkohol heiß löste und mit Äther ausfällte. Das mit Äther gründlich ausgewaschene und dann im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Pulver wurde mit absol. Alkohol digeriert, der ungelöste Rückstand abfiltriert und aus Wasser 2-mal umkrystallisiert: seidenglänzende Blättchen, die weder Chlor-, noch Biuret-Reaktion zeigen.

0.0523 g Sbst.: 0.0902 g CO₂, 0.0272 g H₂O.
C₉H₁₃NSO₄. Ber. C 46.73, H 5.67. Gef. C 47.02, H 5.81.

Die Säure reagiert stark sauer. Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich. In anderen organischen Solvenzien löst sie sich nicht. Der Schmp. liegt bei 240°. Die wäßrige Lösung schmeckt sauer. Mit Eisenchlorid-Lösung zeigt sie eine tiefe Grünfärbung.

1-[Monomethyl-anilino]-2-oxy-propan-sulfonsäure: 7.0 g freie Chlor-oxy-propan-sulfonsäure wurden mit 25 g Monomethyl-anilin versetzt und im Rohr 10 Stdn. im Wasserbade unter häufigem Schütteln erhitzt. Der Rohrinhalt wurde zum dünnen Sirup eingengt, dann im Eis-Schrank zur Krystallisation stehen gelassen. Die nach mehreren Monaten ausgeschiedene bläuliche Krystallmasse wurde mit Alkohol versetzt, dann mit Äther wieder ausgefällt, gut mit Äther ausgewaschen und im Vakuum

über Schwefelsäure getrocknet. Dieser Prozeß wurde zur Reinigung 3-mal wiederholt. Schließlich schied sich die Säure aus Wasser im Vakuum über Schwefelsäure in konzentrisch gruppierten Nadeln aus. Sie wurde dann noch 1-mal aus Wasser umkrystallisiert.

0.0522 g Sbst.: 0.0940 g CO₂, 0.0282 g H₂O.

C₁₀H₁₆NSO₄. Ber. C 48.74, H 6.53. Gef. C 49.10, H 6.04.

Die Säure reagiert gegen Lackmus sauer. Sie ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. In anderen organischen Solvenzien löst sie sich nicht. Sie schmilzt bei 235—238° (unkorr.) unt. Zers. Die Säure gibt weder Biuret- noch Chlor-Reaktion und färbt sich mit Eisenchlorid beim Erwärmen schön grün.

1-Pyridyl-2-oxy-propan-sulfonsäure-betain: 7.0 g freie Chloroxy-propan-sulfonsäure und 30 g Pyridin geben beim Erwärmen auf dem Wasserbade zunächst eine klare Lösung, die allmählich zu erstarren beginnt. Nach 10-stdg. Erhitzen wird die Krystallmasse mit Äther gewaschen, der unverändertes Pyridin aufnimmt. So wurden 3.7 g weiße, schöne Krystalle erhalten, die nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Wasser bei 242° unt. Zers. schmolzen.

0.0502 g Sbst.: 0.0815 g CO₂, 0.0226 g H₂O.

C₈H₁₁NSO₄. Ber. C 44.22, H 5.10. Gef. C 44.26, H 5.03.

Das Betain löst sich in Wasser sehr leicht, in organischen Lösungsmitteln ist es unlöslich. Es reagiert gegen Lackmus neutral. Biuret- und Chlor-Reaktion fehlen.

1-Chinoly-2-oxy-propan-sulfonsäure-betain: 7.0 g Chlorverbindung und 25 g Chinolin wurden gemischt und im Ölbade 3 Stdn. auf 140—150° erhitzt. Nach 24-stdg. Stehenlassen trat keine Krystallisation ein. Daher wurde die bräunliche sirupöse Flüssigkeit mit Wasser versetzt und der Chinolin-Überschuß durch Schütteln mit Äther beseitigt. Die eingegte wäßrige Lösung wurde im Eis-Schrank mehrere Tage stehen gelassen, bis sich reichlich Krystalle ausgeschieden hatten. Sie wurden mit Äther ausgewaschen, im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet und dann 2-mal aus Wasser umgelöst. Das Betain scheidet sich aus Wasser in rötlichen Krystall-Aggregaten ab, die unter 280° nicht schmelzen.

0.0523 g Sbst.: 0.1027 g CO₂, 0.0232 g H₂O.

C₁₂H₁₃NSO₄. Ber. C 53.89, H 4.90. Gef. C 53.53, H 4.96.

1-Isochinoly-2-oxy-propan-sulfonsäure-betain: 7.0 g Chlorverbindung wurden mit 25 g Iso-chinolin versetzt. Nach 2½-stdg. Erhitzen im Ölbade (140—150°) erstarrte das Gemisch beim Erkalten kristallinisch und ließ sich nach dem Auswaschen mit Äther in Wasser aufnehmen. Aus dieser wäßrigen Lösung wurde der Isochinolin-Überschuß durch Schütteln mit Äther beseitigt. Nach dem Einengen der wäßrigen Lösung schieden sich grünliche, kugelige Krystall-Aggregate aus, die noch 3-mal aus Wasser umgelöst wurden, aber ihren grünlichen Farbton behielten; sie schmolzen bei 270° unt. Zers.

0.0511 g Sbst.: 0.1017 g CO₂, 0.0234 g H₂O.

C₁₂H₁₃NSO₄. Ber. C 53.89, H 4.90. Gef. C 54.27, H 5.12.

Diese Verbindung ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter, in organischen Solvenzien unlöslich. Die wäßrige Lösung ist gegen Lackmus neutral. Chlor- und Biuret-Reaktion fehlen.

Benzoylierung der 1-Amino-2-oxy-propan-sulfonsäure nach B. Josephson⁴⁾ in Barytlösung: 10 g Amino-sulfonsäure wurden in 200 ccm Wasser gelöst, mit 66 g Bariumhydroxyd versetzt und unter Eis-Kühlung mit 20 g Benzoylchlorid behandelt. Das Reaktions-Gemisch wurde vom Barium mittels verd. Schwefelsäure quantitativ befreit, das Filtrat unter vermindertem Druck eingeeengt und mit Ag_2CO_3 im Überschuß auf dem Wasserbade unter Erwärmen versetzt. Das mit Schwefelwasserstoff behandelte Filtrat wurde im Vakuum bis zum dicken Sirup eingedampft. Dabei schied sich eine Krystallmasse aus. Durch Alkohol-Zusatz ließen sich noch weitere Krystalle gewinnen. Die krystallisierte Masse wurde abgesaugt und mit Alkohol und Äther gründlich ausgewaschen. Aus Wasser schied sich die Säure in Form schneeweißer, glänzender Prismen und Blättchen ab. Ausbeute 12.4 g.

0.0497 g Subst.: 0.0843 g CO_2 , 0.0237 g H_2O . — 0.1244 g Subst.: 4.8 ccm n_{10} - H_2SO_4 .
 $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NSO}_6$. Ber. C 46.30, H 5.05, N 5.40.
 Gef. „ 46.24, „ 5.33, „ 5.45.

Die Säure reagiert gegen Lackmus sauer. Sie löst sich sehr schwer in kaltem Wasser, auch in heißem ziemlich schwer. In anderen organischen Solvenzien ist sie unlöslich. Sie ist geschmacklos, gibt keine Biuret-Reaktion und schmilzt bei 255° (unkorr.) unt. Zers.

Das in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Bariumsalz der Benzoylamino-sulfonsäure schied sich aus Wasser in weißen konzentrisch gruppierten Nadeln oder Blättchen aus.

0.1014 g Subst.: 0.0360 g BaSO_4 .
 $(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{NSO}_5)_2\text{Ba}$. Ber. Ba 21.17. Gef. Ba 20.91.

Zur hydrolytischen Spaltung wurden 2 g 1-Benzamido-2-oxy-propan-sulfonsäure mit 15 ccm 48-proz. Bromwasserstoffsäure 4 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Die erkaltete Flüssigkeit wurde zur Entfernung der Benzoesäure mehrmals ausgeäthert und unter vermindertem Druck zum Sirup eingedampft. Dieser Sirup wurde mit Alkohol gefällt. Ausbeute 1.15 g. Die aus Wasser umkrystallisierte 1-Amino-2-oxy-propan-sulfonsäure gibt eine schöne Biuret-Reaktion. Sie schmilzt bei 285° (unkorr.) unt. Zers.

0.0870 g Subst.: 5.5 ccm n_{10} - H_2SO_4 .
 $\text{C}_9\text{H}_9\text{NSO}_4$. Ber. N 9.02. Gef. N 8.85.

1-Phenylureido-2-oxy-propan-sulfonsaures Barium: 5.0 g 1-Amino-2-oxy-propan-sulfonsäure wurden in 33 ccm *n*-Natronlauge gelöst, die Lösung unter Kühlung tropfenweise mit 3.7 g Phenylisocyanat versetzt und bis zum Verschwinden des Cyanat-Geruchs geschüttelt. Die abfiltrierte Flüssigkeit wurde mit Salpetersäure genau neutralisiert und mit heißer konz. Chlorbarium-Lösung im Überschuß versetzt. Bald schieden sich Krystalle des 1-phenylureido-2-oxy-propan-sulfonsauren Bariums aus. Nach 24-stdg. Stehenlassen im Eis-Schrank wurden sie abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen; nach weiterem 3-maligem Umlösen aus Wasser: drusen-artig gruppierte Krystall-Aggregate.

0.0918 g Subst.: 0.0314 g BaSO_4 .
 $(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{SO}_5)_2\text{Ba}$. Ber. Ba 20.09. Gef. Ba 20.15.

⁴⁾ Josephson, Biochem. Ztschr. 264, 44 [1933].

Das Salz ist in kaltem Wasser schwer, in heißem ziemlich leicht löslich. Zur Gewinnung der freien Säure wurde es in heißem Wasser gelöst und das Barium mit Schwefelsäure genau ausgefällt. Aus dem eingeeengten Filtrat wurde nur ein schwer krystallisierbarer Sirup erhalten, der sich in Alkohol leicht, in Äther nicht löste.

[β -Naphthalinsulfonyl - amino] - oxy - propan - sulfonsaures Natrium: 2 g Amino-sulfonsäure wurden in 20 ccm Wasser gelöst, mit 13 ccm *n*-Natronlauge versetzt, 6.2 g β -Naphthalin-sulfochlorid, in 50 ccm Äther gelöst, hinzugefügt und 2 Stdn. geschüttelt. Dann wurden wieder 13 ccm *n*-Natronlauge hinzugegeben und weitere 2 Stdn. geschüttelt. Schließlich wurde das Gemisch mit der gleichen Menge Normalalkali und 20 ccm Äther versetzt und nochmals 3 Stdn. geschüttelt. Nach 24-stdg. Stehenlassen im Eis-Schrank wurde das ausgeschiedene Produkt abgesaugt und mit Äther gut ausgewaschen. Ausbeute 3.0 g. Aus Wasser 3-mal umkrystallisiert, schied sich das Natriumsalz in glänzenden Blättchen aus. Ausbeute fast quantitativ.

0.1374 g Sbst.: 3.8 ccm $n/_{10}$ -H₂SO₄. — 0.1538 g Sbst.: 0.0274 g Na₂SO₄.
 C₁₃H₁₄NS₂O₆Na. Ber. N 3.81, Na 6.26.
 Gef. „ 3.81, „ 5.79.

Das [β -naphthalinsulfonyl-amino]-oxy-propan-sulfonsaure Natrium wird beim Kochen mit verd. Salzsäure nicht gespalten, sondern wieder ausgeschieden. Es schmilzt bei 265° (unkorr.) unt. Zers. und Aufschäumen. Das Salz löst sich sehr schwer in kaltem Wasser, nicht in Alkohol, und gibt keine Biuret-Reaktion.

Wurden 1.3 g Natriumsalz in heißer Bariumnitrat-Lösung aufgenommen, so krystallisierte das Bariumsalz bald aus: Blättchen aus heißem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser, auch in heißem nur sehr schwer löslich.

0.0986 g Sbst.: 2.5 ccm $n/_{10}$ -H₂SO₄. — 0.1068 g Sbst.: 0.0306 g BaSO₄.
 (C₁₃H₁₄NS₂O₆)₂Ba. Ber. N 3.39, Ba 16.64.
 Gef. „ 3.55, „ 16.85.

0.5 g Amino-sulfonsäure werden in 100 ccm Harn gelöst und der Reaktion mit β -Naphthalin-sulfochlorid unterworfen. Ausbeute fast quantitativ. Dieses Natriumsalz schmilzt bei 260° (unkorr.) unt. Zers.

0.0880 g Sbst.: 2.4 ccm $n/_{10}$ -H₂SO₄.
 C₁₃H₁₄NS₂O₆Na. Ber. N 3.81., Gef. N 3.82.

Es unterliegt also keinem Zweifel, daß ein menschlicher Harn, der 0.5% 1-Amino-2-oxy-propan-sulfonsäure enthält, bei der Reaktion mit β -Naphthalin-sulfochlorid die charakteristische Verbindung ergibt. Man sollte untersuchen, wieviel von kleinen Mengen der Amino-sulfonsäure nach der Verfütterung bei gesunder und bei insuffizienter Leber als β -Naphthalinsulfoverbindung aus dem Urin zu erhalten sind.

Cholsäure-Verbindung aus Cholalazid und der Amino-sulfonsäure: In ähnlicher Weise wie die Taurocholsäure nach Bondi und Müller⁵⁾ wurde die Cholsäure-Verbindung der 1-Amino-2-oxy-propan-sulfonsäure dargestellt. In eine Lösung von 1.5 g Amino-sulfonsäure in 15 ccm *n*-NaOH wird das aus 4.3 g Cholalsäure-hydrazid frisch dargestellte, noch feuchte Azid so eingetragen, daß die Flüssigkeit stets alkalisch bleibt, wozu noch weitere 10 ccm *n*-NaOH erforderlich sind. Das gelöste Gemisch wird etwa 3 Min. auf 30—40° erwärmt, stark abgekühlt und dann mit 25 ccm *n*-Salz-

⁵⁾ Bondi u. Müller, Ztschr. physiol. Chem. 47, 499 [1906].

säure versetzt. Die Cholsäure-Verbindung fällt dann als gallert-artige, stärkekleister-ähnliche Masse aus. Diese wird im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure vollständig zur Trockne eingedunstet, der Rückstand zerkleinert, mit absol. Alkohol ausgezogen und mit trockenem Äther wieder gefällt. Zur Reinigung wird diese Umfällung noch 3-mal wiederholt und die Fällung im Exsiccator getrocknet. Schließlich wird die Substanz aus Wasser als krystalline Masse abgeschieden. Beim Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure verlor sich allmählich ihre hygroskopische Beschaffenheit.

0.0514 g Sbst.: 0.1104 g CO₂, 0.0376 g H₂O.

C₂₇H₄₇NSO₈. Ber. C 59.40, H 8.69. Gef. C 58.56, H 8.18.

$[\alpha]_D^{25} = + 1.15^\circ \times 21.5642 / (1.0 \times 1.0444 \times 0.87) = + 27.29^\circ$ (in verd. Alkohol).

Die Säure bildet in wenig Wasser eine gallert-artige Masse, gibt mit mehr Wasser eine opalisierende Lösung und zeigt saure Reaktion gegen Lackmus. In den meisten organischen Solvenzien ist sie unlöslich. Sie gibt keine Biuret-Reaktion, sintert bei 145°, schmilzt bei 185° und zersetzt sich bei 210° zu einer braun-gelblichen Flüssigkeit.

268. Shigeru Tsunoo: *Synthese des optisch-aktiven Iso-serins.*

[Aus d. Physiolog.-chem. Institut d. medicin. Fakultät zu Nagasaki.]

(Eingegangen am 8. Juni 1935.)

Die meisten bisherigen Versuche über die Waldensche Umkehrung bei Substitutionen am asymmetrischen Kohlenstoffatom wurden mit α -Derivaten von Säuren ausgeführt, weil sie besonders leicht zugänglich und auch reaktionsfähiger sind als ihre Isomeren. Für die theoretische Deutung dieser Konfigurations-Veränderung scheint es aber wichtig, zu wissen, ob das unmittelbare Haften des Carboxyls am asymmetrischen Kohlenstoffatom eine Bedingung dafür ist. Die Entscheidung dieser Frage darf man von einer Untersuchung der β -substituierten Fettsäuren erwarten. E. Fischer und H. Scheibler¹⁾ haben dafür zunächst die β -Oxy-buttersäure gewählt und dann auf die β -Amino-buttersäure ihre Untersuchung ausgedehnt. Dabei haben sie beobachtet, daß eine Waldensche Umkehrung bei der ersteren nicht nachweisbar war, während bei der letzteren dieses Phänomen stattfindet.

Um neues Material zur Beurteilung dieser Umkehrung zu gewinnen, hat K. Freudenberg²⁾ die Verwandlung des linksdrehenden Iso-serins untersucht, das bereits E. Fischer und W. Jacobs³⁾ mittels salpetriger Säure in rechtsdrehende Glycerinsäure übergeführt hatten. Aus *l*-Iso-serin wurde von Freudenberg ferner mittels Brom und Stickoxyd rechtsdrehende β -Brom-milchsäure gewonnen, die weiter mit Natrium-Amalgam in saurer Lösung zu rechtsdrehender Milchsäure reduziert wurde. Da für die Studien über die Waldensche Umkehrung die Rückverwandlung der aktiven Halogen-milchsäure in aktives Iso-serin notwendig ist, so habe ich auf Veranlassung von Prof. M. Tomita die synthetische β -Halogen-milchsäure als Ausgangsmaterial gewählt und sie mit Brucin gespalten. Die Um-

¹⁾ E. Fischer u. H. Scheibler, B. **42**, 1219 [1909].

²⁾ K. Freudenberg, B. **47**, 2027 [1914].

³⁾ E. Fischer u. A. W. Jacobs, B. **40**, 1057 [1907].