

man 66-proz. Säure verwendete, bei höherer Säure-Konzentration verschob sich die Färbung nach Rot hin. Bei einer 50-proz. Schwefelsäure-Konzentration wanderte die Farbe mehr nach Blau und die Farbintensität nahm erheblich ab. Deshalb wurde die 66-proz. Säure als besonders günstig verwendet. Die Erhöhung der Carbazol-Konzentration hatte eine geringe Verstärkung der Intensität zur Folge. Da das Carbazol in dem gemessenen Bereich in der vorliegenden Konzentration einen gewissen Anteil zur Absorption beiträgt, ist eine genaue Dosierung erforderlich, um dieses Spektrum im Blindwert herauskompen­sieren zu können. Wurde das Carbazol bei der Bildung des Farbstoffes mit der Schwefel­säure zugegeben, so entstanden stark streuende Werte, auch wenn die Mischungstempe­ratur genau innegehalten wurde. Die Ursache ist wohl in dem komplizierten Verhalten der Zucker bei der Umsetzung unter den gewählten Bedingungen zu suchen. Es empfiehlt sich deshalb bei jeder Bestimmung gleichzeitig eine Zucker-Lösung von bekanntem Ge­halt mitzubestimmen, da die Extinktionshöhen nicht völlig konstant sind und bei ver­schiedenen Versuchsreihen Unterschiede auftreten, während innerhalb einer Reihe die Werte gleichbleiben. Daher können auch für die einzelnen Zucker keine absoluten Ex­ tinktionshöhen (z. B. als molare Größen) angegeben werden.

#### Quantitative Bestimmung von binären Zuckergemischen

Beispiel: Glucose und Digitoxose. Hierzu wurde nach der Gleichung  $3.0x - 8.0y = \log I_0/I$  (bei 475  $m\mu$ ) bzw.  $6.8x - 5.4y = \log I_0/I$  (bei 550  $m\mu$ ) die Konzentration  $x$  von Glucose und  $y$  von Digitoxose bestimmt. Die angegebenen Koeffizienten ergeben sich aus dem  $\log I_0/I$  (Ordinate) bei der Konzentration 1 der reinen Komponente (siehe die Kurven im theoret. Teil).

Bei der eingewogenen Konzentration von 0.0246 g/l Digitoxose und 0.015 g/l Glucose wurden 0.026 g/l bzw. 0.016 g/l wiedergefunden.

Sämtliche Schmelzpunkte wurden mit dem Apparat nach Kofler ermittelt; die Spek­ tren wurden mit dem Beckman-Spektrometer DUV bestimmt.

### 167. Helmut Zahn und Hans Wilhelm: Über einige Di-ester von Diolen mit Hippursäure und Benzoylalanin\*)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg]

(Eingegangen am 8. Mai 1952)

$\alpha,\omega$ -Dihalogen-Derivate von Kohlenwasserstoffen und Aceton set­ zen sich mit den Kaliumsalzen der Hippursäure und des Benzoylala­ nins bei höherer Temperatur unter Druck zu Di-estern um.

Eine der wichtigsten chemischen Veränderungen von Faserkeratinen (Wolle, Haare usw.) besteht in der schonenden Reduktion von eingebauten Cystin-Resten mit Salzen der Thioglykolsäure und der anschließenden Verknüpfung der gebildeten Sulfhydrylgruppen des SH-Keratins mit Dihalogen-Derivaten von Kohlenwasserstoffen<sup>1)</sup>. Ein Teil der alkalilabilen Disulfid-Gruppen der im Keratin eingebauten Cystin-Reste wird hierbei durch stabile Cystein-bis-thioäther-Gruppen ersetzt. Die Alkalilöslichkeit der modifizierten Wolle nimmt auf etwa die Hälfte ab. Einige Bis-thioäther des Cysteins wurden kürz­ lich<sup>2)</sup> synthetisiert und aus nach Harris modifizierter Wolle in kristalliner Form isoliert.

\*) Teil der Diplomarbeit von H. Wilhelm, Heidelberg 1950.

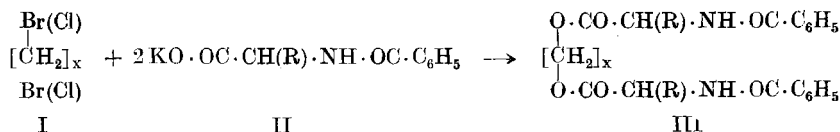
<sup>1)</sup> W. I. Patterson, W. B. Geiger, L. R. Mizell u. M. Harris, Journ. Res. nat. Bur. Standards 27, 89 [1941].

<sup>2)</sup> J. A. Schikanowa, J. angew. Chem. (USSR) 23, 667 [1950] (C. 1951 I, 1546).

W. KIRST<sup>3)</sup> fand in seinen ausgedehnten Studien zum Harris-Verfahren, daß eine Stabilisierung von Wolle bereits dann erreicht werden kann, wenn man organische Dihalogen-Derivate auf die nicht reduzierte Faser einwirken läßt. Es wurde daher vermutet, daß die Halogen-Derivate auch mit anderen funktionellen Gruppen ( $-\text{CO}_2\text{H}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$ ) der Wollproteine zweiseitig reagieren können.

Zur Klärung dieser Fragen eignen sich präparative Untersuchungen an geeigneten Aminosäure-Derivaten, in denen jeweils nur eine funktionelle Gruppe zur Reaktion frei bleibt. Um z.B. festzustellen, ob endständige Carboxygruppen von Peptidketten mit organischen Dihalogen-Verbindungen einen Di-ester bilden, wurde von Schikanowa die Reaktion zwischen Benzoylglykoll und 1.2-Dibrom-äthan studiert, aber keine Di-ester-Bildung festgestellt. Wir fanden ebenfalls, daß unter Bedingungen, welche dem Harris-Verfahren entsprechen, keine Reaktion eintritt.

Es zeigte sich jedoch, daß aus Dihalogen-Derivaten (I) und hippursäurem Kalium (II,  $\text{R} = \text{H}$ ) oder dem Kaliumsalz des Benzoylalanins (II,  $\text{R} = \text{CH}_3$ ) bei Temperaturen zwischen  $105$  und  $120^\circ$  im zugeschmolzenen Rohr Di-ester (III) entstehen.



Unterhalb dieser Temperaturen ist die Ausbeute sehr gering, über  $120^\circ$  treten Zersetzungsprodukte auf. Die Reaktionsdauer erstreckte sich über mehrere Stunden oder Tage. Die Ausgangsstoffe sowie das Lösungsmittel müssen völlig trocken sein. Als günstigstes Lösungsmittel erwies sich Aceton, weil dieses die betreffenden Kaliumsalze unter den gewählten Bedingungen völlig zu lösen vermag. Der Fortgang der Reaktion zeigt sich durch ständige Abscheidung von Kaliumbromid bzw. -chlorid.

Die Reaktionen führten sowohl beim Überschuß des einen wie auch des anderen Reaktionspartners ausschließlich zu Di-estern; Monoester ließen sich nicht nachweisen. Größere Schwierigkeiten machte die Darstellung des Dioxy-aceton-dihippursäureesters aus 1.3-Dichlor-aceton. Hier konnte nur bei  $60^\circ$  gearbeitet werden, da sich bei höheren Temperaturen dunkel gefärbte Kondensationsprodukte bildeten, aus denen sich kein Ester isolieren ließ. Die Ausbeute war deshalb in diesem Fall auch sehr gering. Alle dargestellten Di-ester sind gut kristallisierende Verbindungen, die sich leicht in Alkoholen, Aceton, Tetrahydrofuran und mäßig in kochendem Wasser lösen. In kaltem Wasser sind sie völlig unlöslich und werden von  $n/_{10}$  Natronlauge in der Hitze leicht verseift.

Für die freundliche Überlassung von Dichloraceton danken wir den Farbwerken Hoechst.

#### Beschreibung der Versuche

Bis-hippursäureester des Äthylenglykols (III;  $x = 2$ ,  $\text{R} = \text{H}$ ): 1.5 g wasserfreies Kaliumhippurat werden mit 5 g Äthylenbromid und 10 ccm trockenem Aceton im zugeschmolzenen Rohr 24 Stdn. auf  $105^\circ$  erhitzt; sodann wird vom abgeschiedenen Kaliumbromid abfiltriert. Das Kaliumbromid und das Rohr werden mit etwas Aceton

<sup>3)</sup> Melliland Textilber. 28, 394 [1947].

nachgewaschen und dieses mit dem Filtrat vereinigt. Nach dem Abdestillieren des Acetons und anschließend des überschüss. Äthylbromids bei 50°/12 Torr wird der Rückstand zur Entfernung nicht umgesetzten hippursäuren Kaliums mit kaltem Wasser ausgezogen. Das zurückbleibende weiße Pulver wird zur Analyse mehrmals aus kochendem Wasser umkristallisiert. Farblose, glänzende Blättchen aus Wasser, Nadeln aus Äthanol vom Schmp. 138°; Ausb. 395 mg (30% d.Th.).

$C_{20}H_{20}O_6N_2$  (384.2) Ber. C 62.40 H 5.24 O 24.99 N 7.29  
Gef. C 62.34 H 5.45 O 25.00 N 6.97

Bis-hippursäureester des Trimethylenglykols (III:  $x = 3$ ,  $R = H$ ): 4.34 g Kaliumhippurat werden mit 1 g Trimethylenbromid und 10 ccm Aceton 48 Stdn. im zugeschmolzenen Rohr auf 105° erhitzt. Nach dem Filtrieren und erneuten Ausziehen des Rückstandes mit Aceton läßt man dieses verdunsten und schüttelt den Rückstand zur Entfernung von hippursäurem Kalium mit kaltem Wasser aus. Der ungelöste Anteil wird unter Zusatz von Filtrierpapier zur Befreiung von schmierigen Begleitstoffen aus kochendem Wasser umkristallisiert. Farblose Nadeln aus Wasser vom Schmp. 130°; Ausb. 494 mg (24.8% d.Th.).

$C_{21}H_{22}O_6N_2$  (398.2) Ber. O 24.08 N 7.03 Gef. O 24.00 N 7.00

Bis-hippursäureester des Tetramethylenglykols (III:  $x = 4$ ,  $R = H$ ): 0.75 g Hippursäures Kalium werden mit 2.27 g 1.4-Dichlorbutan 48 Stdn. bei 120° im Bombenrohr belassen. Nach dem Abdestillieren des 1.4-Dichlorbutans bei 53–54°/12 Torr wird der Rückstand mit Wasser ausgeschüttelt und hierauf getrocknet. Zur Analyse wird aus Tetrahydrofuran umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 156°; Ausb. 204 mg (28.6% d.Th.).

$C_{22}H_{24}O_6N_2$  (412.2) Ber. C 64.00 H 5.83 N 6.68 Gef. C 64.35 H 6.06 N 6.80

Bis-[*N*-Benzoylalaninester] des Äthylenglykols (III:  $x = 2$ ,  $R = CH_3$ ): 0.56 g Kaliumsalz des *N*-Benzoylalanins werden mit 0.12 g Äthylbromid und 10 ccm Aceton 24 Stdn. auf 110° erhitzt. Nach Entfernung des abgeschiedenen Kaliumbromids läßt man einige Stunden stehen, wobei das nicht umgesetzte Kaliumsalz des Benzoylalanins auskristallisiert. Beim Versetzen des Filtrates fällt ein voluminöser Niederschlag, der abgesaugt und zur Analyse mehrmals aus siedendem Wasser umkristallisiert wird. Kleine, farblose Nadeln vom Schmp. 147°; Ausb. 72 mg (27.8% d.Th.).

$C_{22}H_{24}O_6N_2$  (412.2) Ber. C 64.00 H 5.59 N 6.81 Gef. C 64.00 H 5.59 N 7.17

Bis-hippursäureester des Dioxyacetons: 1.52 g Hippursäures Kalium werden mit 1.7 g 1.3-Dichloraceton und 17 ccm Aceton im zugeschmolzenen Rohr 48 Stdn. bei 60° gehalten. Nach Abdestillieren des Acetons i. Vak. wird der Rückstand zur Entfernung des größten Teils des Dichloracetons einige Tage bei Zimmertemperatur im Exsiccator über Natriumhydroxyd aufbewahrt. Auf dem Natriumhydroxyd bilden sich während dieser Zeit tiefbraun gefärbte Krusten von Zersetzungsprodukten des Dichloracetons. Der Rückstand wird in absol. Äthanol gelöst und die braun gefärbte Lösung auf ein kleines Volumen eingengt. Nach 3 Tagen beginnt die Abscheidung bräunlich gefärbter Kristalle, die in wenig absol. Alkohol umkristallisiert werden. Zur Entfernung der Verunreinigungen wird der Rückstand mit sehr wenig Tetrahydrofuran gewaschen und anschließend in viel kochendem Wasser gelöst. Von geringen sich zusammenballenden braunen Verunreinigungen filtriert man ab. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich weiße Kristalle vom Schmp. 153° aus; Ausb. 19 mg (2.4% d.Th.).

$C_{21}H_{20}O_7N_2$  (412.2) Ber. C 61.12 H 4.88 O 27.2 N 6.80  
Gef. C 61.12 H 4.93 O 27.4 N 6.81