

Über die Einwirkung von aromatischen Sulfo- und Oxysulfosäuren auf α - und β -Aminosäuren

(2. Mitteilung)

Von

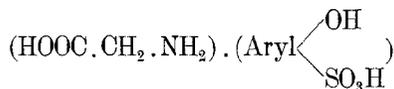
GUIDO MACHEK

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Innsbruck

(Eingegangen am 4. 7. 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 4. 7. 1935)

Es wird der Umsatz der Hippursäure bzw. des Glykolls mit verschiedenen Sulfo- und Oxysulfosäuren des Benzols, seiner Homologen und des Naphthalins behandelt und die in der 1. Mitteilung vermutete Salz- bildung zwischen Sulfo- und Oxysulfosäure bestätigt. Des weiteren wird die Reaktion zwischen anderen α -Aminosäuren sowie einer β -Aminosäure studiert und gezeigt, daß diese Salz- bildungsfähigkeit mit Sulfo- und Oxysulfosäuren im allgemeinen sowohl den α - als auch den β -Amino- säuren zukommt.

In der vor kurzem erschienenen 1. Mitteilung, betreffend die Einwirkung von aromatischen Oxysulfosäuren auf Hippursäure¹, konnte ich zeigen, daß diese Reaktionen nicht die erwarteten Sulfo- arylglykokolle ergeben, sondern mit größter Wahrscheinlichkeit zur Bildung von salzartigen Molekülverbindungen zwischen dem der Hip- pursäure entstammenden Glykokoll und den im Reaktionsverlauf ge- bildeten Oxysulfosäuren führen, Verbindungen der allgemeinen Formel:



Das Zustandekommen von Sulfoaryl- glykokollen hatte sich auf die Annahme gestützt, daß das phenolische Hydroxyl der Oxysulfo- säuren durch den Einfluß der konzentrierten Schwefelsäure mit einem Aminwasserstoff des Glykokolls unter Wasserabspaltung reagiere. Nun zeigen aber die Reaktionsprodukte, wie in der genannten Mitteilung aus- führlich klargelegt ist, Eigenschaften, die mit größter Wahrscheinlich- keit auf das Nochvorhandensein des phenolischen Hydroxyls hindeu-

¹ GUIDO MACHEK, Mh. Chem. **65** (1935) 433, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **144** (1935) 123.

ten; diese Tatsache eben zwingt uns, das Entstehen von Sulfoaryglykokollen bei dieser Reaktionsart auszuschließen. Das Hydroxyl der Oxyulfosäuren wird beim Umsatz mit dem Glykokoll offenbar nicht berührt. Wir vermuten in den Reaktionsprodukten vielmehr salzartige Verbindungen. Dann dürfen wir aber erwarten, daß auch aromatische Sulfosäuren, die kein Phenolhydroxyl enthalten, mit dem Glykokoll unter Bildung derartiger Stoffe reagieren können. Wird diese Erwartung durch die Versuche bestätigt, so ist damit ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der Annahme eines salzartigen Charakters dieser Verbindungen gegeben. Aus diesem Grunde habe ich nun an Stelle von Oxybenzolen, Benzol, einige seiner Homologen und ebenso Naphthalin mit Hippursäure bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure zum Umsatz gebracht und gestatte mir im folgenden die Ergebnisse dieser Versuchsreihe bekanntzugeben.

Die Versuche mit Benzol schienen zunächst negativ zu verlaufen. Trotzdem dieser Kohlenwasserstoff mit Hippursäure und einem genügenden Überschuß von Schwefelsäure bis zu 48 Stunden im Xylolbad erhitzt wurde, erwies sich der Hauptteil des Reaktionsproduktes nach seiner Reinigung als unveränderte Hippursäure, die als solche durch ihren Schmelzpunkt bzw. Mischschmelzpunkt mit reiner Hippursäure identifiziert wurde. Auch konnte bei dieser Reaktion kein Freiwerden von Benzoesäure beobachtet werden, die Hippursäure wurde also merkwürdigerweise gar nicht gespalten. Weil aus den früheren Versuchen hervorging, daß vor allem die milde wirkenden Sulfosäuren hydrolysierend auf die Hippursäure einwirken, während, wie ein Parallelversuch ergab, konzentrierte Schwefelsäure die Hippursäure nicht oder nur sehr unvollständig spalten kann, mußte das Versagen der Versuche wohl auf die jedenfalls nur mangelhafte Bildung der Benzolsulfosäure unter den gegebenen Versuchsbedingungen zurückzuführen sein. Auf Grund dieser Erkenntnis wurden letztere geändert, und zwar derart, daß an Stelle von Benzol und Schwefelsäure in getrennter Reaktion dargestellte, reine Benzolsulfosäure mit der Hippursäure umgesetzt wurde, wobei es sich vorteilhaft erwies, für einen geringen Überschuß der Sulfosäure Sorge zu tragen. Nun konnte das Benzoylglykokoll nicht nur in gewünschter Weise gespalten, sondern im Zusammenhang damit auch die Bildung des Salzes zwischen dem frei gewordenen Glykokoll und der Benzolsulfosäure beobachtet werden. Mit diesem positiven Ergebnis erhielt nun auch der in der 1. Mitteilung vermutete Reaktionsverlauf dieser Umsetzungen eine weitere Stütze.

Zwei Homologe des Benzols, Toluol und *m*-Xylol liefern, der

bisher beobachteten Regel Folge leistend, wieder in Form ihrer Monosulfosäuren mit dem Glykokoll das salzartige Produkt, und zwar ohne daß es hier nötig war, die Sulfosäuren getrennt darzustellen. Sulfurierung, Spaltung der Hippursäure und folgende Salzbildung mit dem Glykokoll vollziehen sich in einer Reaktion, genau so wie wir es bei den Oxybenzolen beobachten konnten. An dem aus dem Toluol erhaltenen Produkt zeigt sich besonders schön das gute Kristallisationsvermögen dieser Salze, da hier bis zu einem Zentimeter große, wasserklare Kristallplatten erhalten wurden.

Schließlich wurde noch Naphthalin mit Hippursäure und Schwefelsäure zur Reaktion gebracht. Der Versuch ergibt das erwartete Salz zwischen der Naphthalinmonosulfosäure und dem Glykokoll, bei der üblichen Versuchsanordnung allerdings in verhältnismäßig schlechter Ausbeute. Dies hat seinen Grund wohl darin, daß die erhaltene Säure (es handelt sich bei all diesen Versuchen ja um Stoffe mit saurem Charakter) zum Unterschied von allen bisherigen ein in kaltem Wasser relativ schwer lösliches Bleisalz liefert, wodurch ein großer Teil der Säure bei der im Verlauf der Aufarbeitung nötigen Neutralisation der überschüssigen Schwefelsäure mit Bleikarbonat zugleich mit dem Bleisulfat ausgefällt wird. Die Ausbeute wird nahezu quantitativ, wenn (wie beim Benzol angegeben) zunächst β -Naphthalinsulfosäure dargestellt² und diese nun mit Hippursäure unter Umgehung von Schwefelsäure erhitzt wird. Die besten Erfolge wurden hier dann erzielt, wenn die Sulfosäure und die Benzoylaminosäure in äquimolekularem Verhältnis angewandt werden. Weiters ergab sich die Identität des aus Naphthalin, Hippursäure und Schwefelsäure erhaltenen Produktes mit dem aus β -Naphthalinsulfosäure und Hippursäure gewinnbaren. Bemerkenswert ist auch das hervorragende Spaltvermögen der β -Naphthalinsulfosäure auf die Hippursäure, wobei die Benzoesäure sofort in größter Reinheit erhalten wird.

Da zu erhoffen war, daß die α -Naphthalinsulfosäure ebenso mit dem Glykokoll gekuppelt werden kann, wurde sie nach FIERZ und WEISSENBACH dargestellt³ und mit der Hippursäure unter denselben Bedingungen wie das β -Isomer erhitzt. Auch hier entsteht das erwartete salzartige Produkt, das sich im Schmelzpunkt deutlich vom Glykokoll- β -Naphthalinsulfosäure-Komplex unterscheidet. Allerdings bereitet die Reindarstellung, vor allem das Umkristallisieren, erhebliche Schwierigkeiten, wie denn die Salzbildungsfähigkeit mit dem Glykokoll

² N. O. WITT, Ber. dtsch. chem. Ges. 48 (1915) 751.

³ H. F. FIERZ und P. WEISSENBACH, Helv. chim. Acta 3 (1920) 312.

bei der α -Naphthalinsulfosäure erheblich geringer zu sein scheint wie bei der β -Säure.

Um auch in dieser Versuchsreihe eine Stütze für den salzartigen Charakter der hier erhaltenen Reaktionsprodukte zu haben, wurde, analog wie beim *m*-Kresolsulfosäureprodukt (siehe 1. Mitteilung, S. 435), an einem Beispiel, nämlich am β -Naphthalinsulfosäurekörper, eine alkalische Spaltung durchgeführt. Dabei konnte in der Tat das erwartete β -naphthalinsulfosaure Natrium isoliert werden.

Es ist selbstverständlich, daß alle hier beschriebenen Körper mangels eines phenolischen Hydroxyls mit Eisen-III-chlorid keine Farbreaktion zeigen.

In den bisnun mitgeteilten Versuchsreihen wurde ein und dieselbe α -Aminosäure, das der Hippursäure zugrunde liegende Glykokoll hinsichtlich seiner Salzbildungsfähigkeit mit Sulfosäuren geprüft. Auf Grund der dabei gewonnenen Erkenntnisse durfte angenommen werden, daß diese Fähigkeit keineswegs ein Spezifikum des Glykokolls, sondern im Prinzip den Aminosäuren überhaupt eigen ist, es sei denn, daß ihr amphoterer Charakter durch irgendwelche saure Komponenten beeinflusst erscheint. Diese berechnete Vermutung wurde durch weitere Versuchsreihen, die mit anderen α -Aminosäuren und einer β -Aminosäure durchgeführt wurden, bestätigt.

Zur Verfügung standen mir Alanin, Leuzin und Tyrosin, also weitere Eiweißaminosäuren, sowie die β -Aminobuttersäure. Um auch hier einen möglichst umfassenden Einblick zu gewinnen, wurden als zweite Reaktionskomponenten je eine aromatische Oxyulfosäure, eine aromatische Sulfosäure und eine Sulfosäure eines kondensiert aromatischen Kohlenwasserstoffes ausgewählt, nämlich Phenolsulfosäure, Toluolsulfosäure und β -Naphthalinsulfosäure. Letztere wurde jeweils als solche zur Reaktion gebracht, während die beiden ersteren nicht isoliert wurden, sondern in der nun schon mehrfach beschriebenen Art und Weise durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol bzw. Toluol bei gleichzeitiger Gegenwart der betreffenden Aminosäure zum Umsatz gelangten. Bei dem Alanin waren alle drei Versuche positiv und ergaben in zufriedenstellender Ausbeute die erwarteten salzartigen Verbindungen zwischen ihm und den Monosulfosäuren des Phenols, Toluols und Naphthalins. Alle drei zeigen einen scharfen Schmelzpunkt. Der Umsatz des Leuzins mit Phenol und Schwefelsäure führte zu keinem Ergebnis, das Reaktionsprodukt zeigt auch nach wochenlangem Stehen keine Neigung zur Kristallisation. Dafür gelangen die Versuche, diese Aminosäure mit Toluol und Schwefelsäure bzw. mit β -Naphthalinsulfosäure zu paaren. In beiden Fällen entstehen die

erwarteten Salze, der Aminosäure-Sulfosäure-Komplex in monomolekularem Verhältnis. Nicht unerwartet war das Mißlingen der Versuche mit dem Tyrosin. Selbst die sonst sehr gut reagierende Toluolsulfosäure und die β -Naphthalinsulfosäure konnten mit dem Tyrosin nicht gebunden werden. Das Versagen dieser Reaktion dürfte beim Tyrosin wohl auf seinen durch die Oxyphenylgruppe bedingten relativ sauren Charakter zurückzuführen sein, der die Paarung mit den Sulfosäuren vereitelt.

Als Vertreter einer β -Aminosäure stand mir die β -Aminobuttersäure zur Verfügung, die sich sowohl beim Umsatz mit Phenol und Schwefelsäure als auch bei dem mit der β -Naphthalinsulfosäure zum salzartigen Molekülkomplex vereinen ließ, ohne dabei irgendwelchen Unterschied hinsichtlich Leichtigkeit der Bildung, Kristallisationsfähigkeit, scharfen Schmelzpunkts und guter Ausbeute im Vergleich mit den α -Aminosäuren zu zeigen. Zu bemerken ist, daß diesen Molekülkomplexen der der β -Aminobuttersäure eigene, unangenehme Geruch nicht mehr anhaftet. Sie sind absolut geruchlos. Befremdend und nicht erklärlich war das Mißlingen der Reaktion zwischen dieser β -Aminosäure und der Toluolsulfosäure (bzw. Toluol- und Schwefelsäure). Das Reaktionsprodukt war stickstofffrei, schwach grünlich gefärbt, zeigte keinen Schmelzpunkt und war äußerst schwer verbrennbar. Es dürfte sich um ein höher molekulares Produkt unbekannter Zusammensetzung handeln. Leider konnte der Versuch mangels weiterer β -Aminobuttersäuremengen nicht wiederholt werden, so daß die diesbezüglichen Angaben mit allem Vorbehalt gegeben seien.

Da die Mischungen Leuzin bzw. Alanin und β -Naphthalinsulfosäure bei der Temperatur des Xylolbades nicht zum Schmelzen kamen, wurde bei diesen Versuchen im Kölbchen über freier Flamme vorsichtig bis zum Schmelzen der Reaktionsmischung erhitzt.

Endlich wurde die Salzbildung zwischen der β -Aminobuttersäure und der β -Naphthalinsulfosäure auch durch bloßes Zusammengießen ihrer wässrigen Lösungen mit folgendem Einengen am Wasserbad versucht. Dabei kommt es zu einer reichlichen Kristallabscheidung, die im wesentlichen auch das gesuchte Salz darstellen dürfte. Allerdings gelang es trotz sechsmaligem Umkristallisieren aus Wasser nicht, eine einheitliche, von β -Naphthalinsulfosäure freie Substanz zu erhalten, während das übliche mehrstündige Schmelzen beider Komponenten im Xylolbad sofort zum reinen Salz führte.

Versuche.**Einwirkung von Benzolsulfosäure auf Hippursäure.**

Die Benzolsulfosäure wurde durch 30stündiges Erhitzen gleicher Teile konzentrierter Schwefelsäure und Benzol am Wasserbad dargestellt. Die Isolierung erfolgte in üblicher Weise über das Bleisalz mit folgender Zersetzung mit Schwefelwasserstoff.

10 g Hippursäure werden mit 15 g Benzosulfosäure 24 Stunden im Xylolbad erhitzt. Es ergibt sich eine klare, helle Schmelze, die sich allmählich etwas bräunt. Beim Eintragen in Wasser fällt die Benzoesäure, schwach rötlich gefärbt, aus. Auch die wässrige Lösung ist rosa gefärbt und zeigt esterartigen Geruch, der nach dem Extrahieren mit Äther schwächer wird und nach dem Erhitzen mit Tierkohle ganz verschwindet. Die Lösung ist nun farblos. Nach weitgehendem Einengen kristallisieren 12 g rein weißer Substanz aus (das sind 92·17% der Theorie, bezogen auf Hippursäure). Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Wasser schmilzt der Körper bei 158—159° (korr.). Er stellt unregelmäßig gelagerte, farblose Blättchen dar.

4·366 mg Substanz gaben 6·662 mg CO₂, 1·797 mg H₂O
 12·289 mg „ „ 0·692 cm³ N (698 mm, 22°)
 4·417 mg „ „ 4·320 mg BaSO₄.

Ber. für C₈H₁₁O₅NS: C 41·18, H 4·76, N 6·01, S 13·75%.
 Gef.: C 41·61, H 4·61, N 5·98, S 13·43%.

Werden gleiche Teile von Benzol und Schwefelsäure mit dem doppelten Gewicht an konzentrierter Schwefelsäure 48 Stunden im Xylolbad am Rückflußkühler erhitzt, so fällt beim Eingießen in Wasser keine Benzoesäure aus. Erst nach längerem Stehen scheidet sich eine rein weiße, kristallinische Substanz ab, die sich nach dem Umkristallisieren aus heißem Alkohol als Hippursäure erweist. Schmelzpunkt 186·5—187·5°; Mischschmelzpunkt mit Hippursäure 188°.

Einwirkung von Toluol und Schwefelsäure auf Hippursäure.

10 g Toluol (frisch destilliert), 10 g Hippursäure und 20 g konzentrierte Schwefelsäure werden 20 Stunden im Xylolbad erhitzt. Die Reaktionslösung enthält noch ungelöstes Toluol (durch längeres Erhitzen bis zum völligen Verschwinden der Toluolschichte dürfte die Ausbeute verbessert werden). Die Aufarbeitung geschieht so, wie bei

den Oxybenzolen in der 1. Mitteilung angegeben ist. Das Rohprodukt macht zirka 10 g aus (72·47% der Theorie). Ohne mit Alkohol zu waschen, wird sofort mehrmals aus Wasser umkristallisiert. Die in Stäbchen und Blättchen ausfallende Substanz schmilzt bei 200—201° (korr.). Aus der Mutterlauge der letzten Kristallisation scheidet sich der Körper nach mehrtägigem Stehen in großen 2—3 mm starken, wasserklaren Platten ab.

4·048 mg Substanz gaben 6·536 mg CO₂, 1·929 mg H₂O

9·772 mg „ „ 0·522 cm³ N (705 mm, 19°)

4·834 mg „ „ 4·550 mg BaSO₄.

Ber. für C₉H₁₃O₅NS: C 43·69, H 5·30, N 5·67, S 12·97%.

Gef.: C 44·04, H 5·33, N 5·79, S 12·93%.

Einwirkung von *m*-Xylol und Schwefelsäure auf Hippursäure.

Mengenverhältnisse, Versuchsbedingungen und Aufarbeitung sind analog wie beim Toluol. Der Körper kristallisiert in weißen, seidig glänzenden Kristallen. Die Kristallisationsfähigkeit ist bedeutend geringer als beim Toluolprodukt, so daß das Umkristallisieren mit erheblichen Verlusten verbunden ist. Die analysenreine Substanz schmilzt bei 171·5—172·5° (korr.).

4·332 mg Substanz gaben 7·317 mg CO₂, 2·255 mg H₂O

9·268 mg „ „ 0·451 cm³ N (709 mm, 21°)

4·276 mg „ „ 3·738 mg BaSO₄.

Ber. für C₁₀H₁₅O₅NS: C 45·95, H 5·79, N 5·36, S 12·28%.

Gef.: C 46·06, H 5·83, N 5·27, S 12·01%.

Einwirkung von Naphthalin und Schwefelsäure auf Hippursäure.

10 g Hippursäure, 10 g Naphthalin (zirka 40%iger Überschuß) und 20 g konzentrierte Schwefelsäure werden 12 Stunden im Xylolbad erhitzt (Versuche mit nur 10 g konzentrierter Schwefelsäure, d. s. zirka 30% mehr, als eine Naphthalinmonosulfosäure benötigen würde, ergaben nur sehr geringe Ausbeuten). Es folgt die gewohnte Weiterverarbeitung. Die Ausbeute betrug hier nur 4 g (25·30% der Theorie) und konnte auch durch längeres Erhitzen im Xylolbad nicht gesteigert werden. Der wahrscheinliche Grund für diese unbefriedigende Ausbeute ist im theoretischen Teil dieser Abhandlung erörtert. Der Körper stellt sechsseitige, farblose Platten dar, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser bei 195—196° (korr.) schmelzen.

4·299 mg Substanz gaben 8·060 mg CO₂, 1·704 mg H₂O
 10·852 mg „ „ 0·480 cm³ N (723 mm, 17°)
 5·498 mg „ „ 4·597 mg BaSO₄.

Ber. für C₁₂H₁₂O₅NS: C 50·85, H 4·63, N 4·95, S 11·33%.
 Gef.: C 51·13, H 4·44, N 4·95, S 11·48%.

Wenn äquimolekulare Mengen von Hippursäure und β -Naphthalinsulfosäure mehrere Stunden (etwa 24) im Xylolbad erhitzt werden, das Reaktionsprodukt in Wasser ausgegossen, nach dem Abfiltrieren die ausgeschiedene Benzoesäure ausgeäthert und schließlich bis zur Kristallisation eingeengt wird, ist die Ausbeute praktisch quantitativ, nämlich 93·6% der Theorie. Das so gewonnene Reaktionsprodukt schmilzt nach dem Umkristallisieren auch bei 195—196°; der Mischschmelzpunkt dieser Substanz mit der aus dem Naphthalin selbst erhaltenen liegt bei 194—196°, wodurch die Identität erwiesen und klar gemacht ist, daß bei ersterem Verfahren ebenfalls die β -Naphthalinsulfosäure mit dem Glykokoll gekuppelt ist.

Spaltung des Glykokoll- β -Naphthalinsulfosäure-Komplexes durch Kalilauge.

5 g der Substanz werden nach ihrer Auflösung in Wasser mit 2·5 g Natriumhydroxyd alkalisch gemacht, wobei sofort ein rein weißer Körper ausfällt. Nach starker Verdünnung wird in der Wärme gelöst, mit der berechneten Salzsäuremenge angesäuert und ein wenig eingeengt. Schon nach kurzem Eindampfen kommt es wieder zum Ausfall des weißen Körpers, der nach dem Erkalten abgesaugt, mit Wasser gewaschen und schließlich aus heißem Wasser so oft umkristallisiert wird, bis die Mutterlauge chlorfrei ist. Der so erhaltene Stoff stellt farblose Blättchen dar und ist frei von Stickstoff und Chlor. Die Annahme, daß es sich um das Natriumsalz der β -Naphthalinsulfosäure handle, wird durch die Analyse bestätigt.

8·010 mg Substanz gaben 2·461 mg Na₂SO₄.

Ber. für C₁₀H₇O₃SNa: Na 9·99%.
 Gef.: Na 9·95%.

Einwirkung von α -Naphthalinsulfosäure auf Hippursäure.

10 g Hippursäure werden mit 14 g α -Naphthalinsulfosäure (zirka äquimolekular) 24 Stunden im Xylolbad erhitzt. Die Schmelze wird in üblicher Weise weiterverarbeitet. Beim Einengen erfolgt erst nach mehr-

tägigem Stehen eine Ausscheidung. Das Umkristallisieren aus Wasser bereitet erhebliche Schwierigkeiten und gelingt erst nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol, was allerdings erhebliche Verluste mit sich bringt. Überdies muß die Substanz zwecks Entfernung von freier α -Naphthalinsulfosäure mit Äther extrahiert werden. Nach neuerlichem dreimaligem Umkristallisieren aus Wasser erhält man farblose Spieße, die bei 170—171° (korr.) schmelzen, nachdem sie allerdings schon bei etwa 140° erweichen.

4·443 mg Substanz gaben 8·330 mg CO₂, 1·841 mg H₂O

8·622 mg „ „ 0·406 cm³ N (701 mm 23°)

4·075 mg „ „ 3·267 mg BaSO₄.

Ber. für C₁₂H₁₃O₅NS: C 50·85, H 4·63, N 4·95, S 11·33%.

Gef.: C 51·12, H 4·64, N 5·01, S 11·01%.

Einwirkung von Phenol und Schwefelsäure auf Alanin.

6 g Alanin (Kahlbaum), 10 g Phenol (zirka 40%iger Überschuß), 20 g konzentrierte Schwefelsäure erhitzt man 24 Stunden im Xylolbad. Aus der nach dem gewohnten Weiterverarbeiten eingeeengten Lösung des Reaktionsproduktes kristallisiert die Substanz nach zweitägigem Stehen in großen Kristallpolstern aus (70% der Theorie, bezogen auf Alanin); eine schwache Rosafärbung verschwindet beim Kochen mit Tierkohle. Die Substanz zeigt im allgemeinen analoge Eigenschaften wie das entsprechende Glykokollsatz. Farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 179·5—180·5° (korr.).

5·809 mg Substanz gaben 8·801 mg CO₂, 2·545 mg H₂O

9·072 mg „ „ 0·447 cm³ N (705 mm, 20°)

4·994 mg „ „ 4·422 mg BaSO₄.

Ber. für C₉H₁₃O₆NS: C 41·04, H 4·98, N 5·32, S 12·18%.

Gef.: C 41·32, H 4·90, N 5·33, S 12·16%.

Einwirkung von Toluol und Schwefelsäure auf Alanin.

Mengenverhältnisse wie beim vorhergehenden Versuch. Reaktionsdauer 32 Stunden. Ausbeute 54% der Theorie. Die Substanz kristallisiert in großen Platten, deren Schmelzpunkt bei 193·5—195° (korr.) liegt.

4·715 mg Substanz gaben 7·977 mg CO₂, 2·393 mg H₂O

8·545 mg „ „ 0·428 cm³ N (707 mm 22°)

5·105 mg „ „ 4·483 mg BaSO₄.

Ber. für C₁₀H₁₅O₅NS: C 45·95, H 5·79, N 5·36, S 12·28%.

Gef.: C 46·14, H 5·68, N 5·39, S 12·06%.

Einwirkung von β -Naphthalinsulfosäure auf Alanin.

Ein Gemenge von 3 g Alanin und 10.5 g β -Naphthalinsulfosäure (20%iger Überschuß) werden, da das Schmelzen trotz überschüssiger Naphthalinsulfosäure bei der Xylolbadtemperatur nicht zu erzielen ist, über freier Flamme im Kölbchen vorsichtig geschmolzen. Einige Zeit hindurch wird noch im Xylolbad belassen, die Schmelze hernach in Wasser gelöst, mit Tierkohle gekocht, abfiltriert und dann im Wasserbad eingeengt; es werden 6.9 g des Salzes, d. s. 69% der Theorie, erhalten. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Wasser schmelzen die so erhaltenen, farblosen Blättchen bei 227° (schon bei 224° bildet sich der Meniskus bei noch trüber Schmelze).

4.855 mg Substanz gaben 9.302 mg CO₂, 2.303 mg H₂O

8.325 mg „ „ 0.356 cm³ N (707 mm, 23°)

4.725 mg „ „ 3.631 mg BaSO₄.

Ber. für C₁₃H₁₅O₅NS: C 52.49, H 5.09, N 4.71, S 10.79%.

Gef.: C 52.27, H 5.31, N 4.59, S 10.56%.

Einwirkung von Toluol und Schwefelsäure auf Leuzin.

3.7 g Leuzin (Kahlbaum, synthetisch), 5 g Toluol und 10 g konzentrierte Schwefelsäure erhitzt man 24 Stunden im Xylolbad. Nach bekannter Aufarbeitung, wobei man vor allem beim Einengen ein zu hohes Erhitzen peinlich vermeidet, kristallisieren 6.1 g (71.3% der Theorie, bezogen auf Leuzin) der Substanz in Form wasserklarer Blättchen aus. Schmelzpunkt 153—153.5° (korr.) nach zweimaligem Umkristallisieren aus heißem Wasser.

4.277 mg Substanz gaben 8.097 mg CO₂, 2.754 mg H₂O

10.993 mg „ „ 0.464 cm³ N (718 mm, 23°)

4.898 mg „ „ 3.774 mg BaSO₄.

Ber. für C₁₃H₂₁O₅NS: C 51.45, H 6.98, N 4.62, S 10.57%.

Gef.: C 51.63, H 7.21, N 4.60, S 10.58%.

Einwirkung von β -Naphthalinsulfosäure auf Leuzin.

Wie bei dem entsprechenden Alaninversuch muß bei 25%igem Überschuß der Naphthalinsulfosäure das Gemenge der letzteren mit der Aminosäure im Kölbchen über freier Flamme erhitzt werden, um es zum Schmelzen zu bringen. Die Verarbeitung der Reaktionsschmelze

erfolgt ebenso wie beim Alamin. Die Substanz kristallisiert in farblosen Nadeln (Mikroskop) aus (65—66% Ausbeute) und schmilzt nach zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser bei 202—203° (korr.).

4·498 mg Substanz gaben 9·383 mg CO₂, 2·504 mg H₂O

8·822 mg „ „ 0·338 cm³ N (705 mm, 20°)

5·166 mg „ „ 3·527 mg BaSO₄.

Ber. für C₁₆H₂₁O₃NS: C 56·60, H 6·24, N 4·13, S 9·45%.

Gef.: C 56·89, H 6·23, N 4·14, S 9·38%.

Einwirkung von Phenol und Schwefelsäure auf β-Aminobuttersäure.

4 g β-Aminobuttersäure werden mit 5 g Phenol (40%iger Überschuß) und 10 g konzentrierte Schwefelsäure durch 24 Stunden hindurch im Xylolbad erhitzt. Die weitere Behandlung des Reaktionsproduktes ist auch bei dieser β-Aminosäure gleich wie bei den α-Aminosäuren. Der in guter Ausbeute erhaltene Körper kristallisiert aus Wasser in derben Platten aus, gibt die übliche Eisen-III-chloridreaktion und ist vollständig geruchlos; nach mehrtägigem Stehen werden die klaren Kristalle undurchsichtig und bekommen fettigen Glanz, ohne einen anderen analytischen Befund zu ergeben. Schmelzpunkt 182—183° (korr.).

4·649 mg Substanz gaben 7·407 mg CO₂, 2·195 mg H₂O.

8·243 mg „ „ 0·384 cm³ N (708 mm, 23°)

5·171 mg „ „ 4·242 mg BaSO₄.

Ber. für C₁₀H₁₅O₆NS: C 43·29, H 5·45, N 5·05, S 11·57%.

Gef.: C 43·45, H 5·28, N 5·01, S 11·26%.

Einwirkung von β-Naphthalinsulfosäure auf β-Aminobuttersäure.

Die β-Naphthalinsulfosäure gelangt in 20%igem Überschuß mit der β-Aminobuttersäure zur Reaktion, wobei die Schmelze hier schon bei der Temperatur des Xylolbades erzielbar ist. Reaktionsdauer und Verarbeitung entspricht dem vorhergehenden Versuch. Die Ausbeute betrug 55·2%, bezogen auf β-Aminobuttersäure. Die zu Kristallplatten vereinten Stäbchen und Blättchen schmelzen bei 157—158° (korr.).

4·201 mg Substanz gaben 8·310 mg CO₂, 1·990 mg H₂O

9·075 mg „ „ 0·377 cm³ N (708 mm, 19°)

5·131 mg „ „ 3·759 mg BaSO₄.

Ber. für C₁₄H₁₇O₅NS: C 53·98, H 5·51, N 4·50, S 10·30%.

Gef.: C 53·95, H 5·30, N 4·52, S 10·06%.

Wie bereits im theoretischen Teil der Abhandlung angeführt ist, ergab die bloße Mischung der wässrigen Lösung beider Komponenten (Sulfosäure und Aminosäure) trotz mehrmaligem Umkristallisieren kein reines einheitliches Salz.

Über die Eigenschaften, wie Löslichkeitsverhältnisse u. dgl., der hier behandelten Körper wurden keine näheren Mitteilungen gemacht, da sie darin im allgemeinen mit den Stoffen, die in der 1. Mitteilung beschrieben sind, übereinstimmen und durch keine Sonderheiten, deren Erwähnung zweckdienlich wäre, ausgezeichnet werden.