

## Über Derivate von Amidosäuren.

Von

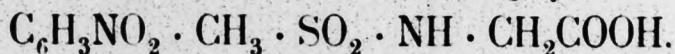
M. Siegfried.

(Der Redaktion zugegangen am 19. August 1904.)

Zum Zwecke der Isolierung komplizierterer Spaltungstücke der Eiweißkörper habe ich u. a. Derivate der 4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure dargestellt. Zur Orientierung habe ich vorher solche Derivate des Glykokolls, Alanins, der Glutaminsäure dargestellt, welche ebenso wie die 4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure ein ausgezeichnetes Kristallisationsvermögen besitzen. Da sie überdies schwerlöslich in Wasser sind, scharfe Schmelzpunkte besitzen und sehr glatt entstehen, sind auch sie zur Abscheidung und Charakterisierung der Amidosäuren geeignet.

Die Darstellung der Säuren geschieht durch Schütteln der ätherischen Lösung des 4-Nitrotoluol-2-sulfonsäurechlorides mit der alkalischen Lösung der Amidosäuren ähnlich, wie es E. Fischer und P. Bergell<sup>1)</sup> für die Derivate der  $\beta$ -Naphthalinsulfosäure angegeben haben. Bei Benutzung eines sehr kräftig wirkenden Schüttelapparates ist die Reaktion in einer Stunde beendet. Die erforderliche Menge Normalnatronlauge kann gleich von vornherein zugesetzt werden.

### 4-Nitrotoluol-2-sulfoglycin



I. 2g Glykokoll durch Spaltung von Trypsinglutinpepton<sup>2)</sup> gewonnen, in 30 ccm Normalnatronlauge mit der ätherischen Lösung von 7 g Chlorid geschüttelt, dazu allmählich 70 ccm

<sup>1)</sup> E. Fischer und P. Bergell, Ber. d. Deutschen chem. Gesellschaft, Bd. 35, S. 3779.

<sup>2)</sup> M. Siegfried, Diese Zeitschrift, Bd. XXXV, S. 189.

Normalnatronlauge gegeben. Aus der abgehobenen alkalischen Lösung schied sich nach Übersäuern mit Salzsäure die Verbindung großer perlmutterglänzender Blättchen aus. Nach Umkristallisieren aus heißem Wasser kristallisierte sie in langen Nadeln Fp. 177,5° (180° korr.). Bei wiederholtem Umkristallisieren wurden wieder die großen dünnen Blättchen erhalten, dann auch wieder lange Nadeln.

In allen Fällen war Fp. 177,5—178°.

II. 4 g synth. Glykokoll in 200 ccm Normalnatronlauge mit der ätherischen Lösung von 14 g des Chlorides 1 Stunde geschüttelt. Ausbeute fast quantitativ, 14 g anstatt 14,6 g berechnet. Lange Nadeln, auch beim Umkristallisieren. Fp. unkor. 178°.

Zur Analyse wurden die Substanzen bei 85° getrocknet. Zu Analyse I—III wurde aus Versuch I, zu IV aus Versuch II gewonnene Substanz verwendet.

- I. 0,1992 g Substanz gaben 0,2879 g CO<sub>2</sub> und 0,0653 g H<sub>2</sub>O  
 II. 0,2007 » » » 18,0 tr. N, 22°, 761 mm  
 III. 0,1650 » » » 0,1443 g BaSO<sub>4</sub>  
 IV. 0,2011 » » » 0,2911 » CO<sub>2</sub> und 0,0688 g H<sub>2</sub>O.

	Gefunden:				Berechnet:
	I.	II.	III.	IV.	
C	39,42%	—	—	39,48%	39,38%
H	3,67%	—	—	3,83%	3,67%
N	—	10,39%	—	—	10,24%
S	—	—	12,01%	—	11,69%

1 Teil der Verbindung löst sich bei 12° in 742 Teilen Wasser.

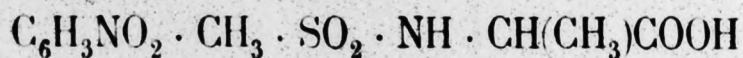
Sie ist löslich in Alkohol, fast unlöslich in Benzol.

Das Barytsalz kristallisiert beim Erkalten der heißen wässerigen Lösungen in langen dünnen Prismen, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 110° nicht an Gewicht verlieren.

0,2073 g Substanz gaben 0,0699 g BaSO<sub>4</sub>

	Gefunden:	Berechnet:
Ba	19,80%	20,09%

Racemisches 4-Nitrotoluol-2-sulfoalanin



Die Verbindung entstand ebenfalls fast quantitativ und schied sich nach Ansäuern mit Salzsäure zunächst als Öl ab, welches in heißem Wasser gelöst wurde. Beim Erkalten kristallisierte sie in prachtvollen langen, getrocknet äußerst leichten und wolligen Nadeln, welche nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 96° uncorr. schmolzen.

1 Teil löst sich in 690 Teilen Wasser von 12°; löslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem Benzol, leichter in heißem.

Zur Analyse wurde bei 90° getrocknet.

- I. 0,1853 g Substanz gaben 0,2822 g CO<sub>2</sub> und 0,0710 g H<sub>2</sub>O  
 II. 0,1892 „ „ „ 16,3 ccm tr. N, 758 mm, 21°.

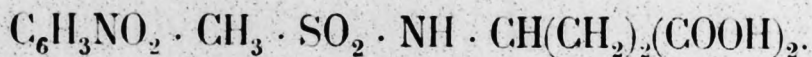
Gefunden:		Berechnet:
I.	II.	
C 41,54%	—	41,62%
H 4,20%	—	4,20%
N —	9,98%	9,74%

Das Barytsalz kristallisiert aus der heißen wässrigen Lösung in langgestreckten atlasglänzenden Prismen ohne Kristallwasser.

0,4098 g Substanz gaben 0,1338 g BaSO<sub>4</sub>.

Gefunden:	Berechnet:
Ba 19,22%	19,31%

r-4-Nitrotoluol-2-sulfo-Glutaminsäure



Die aus r-Glutaminsäure (durch Spaltung von Casein mit Salzsäure erhaltene) dargestellte Verbindung kristallisiert in mehrere Zentimeter langen, häufig zu Drusen vereinigten äußerst feinen Nadeln. Sie bildet hartnäckig übersättigte wässrige Lösungen. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz verliert bei 85° nicht an Gewicht.

Fp. uncorr. 158—159°, korr. 160—161°.

1 Teil der Säure löst sich in 102 Teilen Wasser, bei 12°. Sie ist löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol.

## Analysen:

- I. 0,1944 g Substanz gaben 0,2971 g  $\text{CO}_2$  und 0,0741 g  $\text{H}_2\text{O}$   
 II. 0,1962 g Substanz gaben 14,3 ccm tr. N, 19°, 753 mm.

Gefunden:		Berechnet:
I.	II.	
C 41,68%	—	41,58%
H 4,26%	—	4,07%
N —	8,44%	8,11%

Das Barytsalz der zweibasischen Säure kristallisiert aus heißem Wasser in zu Drusen vereinigten Prismen.

0,2233 g Substanz gaben 0,1078 g $\text{BaSO}_4$	
Berechnet:	Gefunden:
Ba 28,41%	28,53%