

Was bisher in der Erforschung der Aktivatoren der Stärkeverzuckerung geleistet worden ist, kann immer nur als ein erster Anfang bezeichnet werden. Man wird versuchen müssen, das Studium dieser „Komplemente“ zu vertiefen, einmal, weil wir so weiter in die Chemie der Enzyme und ihrer Aktivatoren eindringen, des weiteren aber auch im Hinblick auf die wirtschaftliche Bedeutung der hier angeschnittenen Probleme: denn so lange Alkohol aus Stärke hergestellt wird, werden die aus der Hefe, aus dem Malz, aus der Kartoffel oder dem Mais oder anderen Stärke-Urstoffen stammenden Aktivatoren daran den regsten Anteil nehmen. [A. 306.]

## Die moderne Salpetersäure-Industrie und das Nitrierproblem

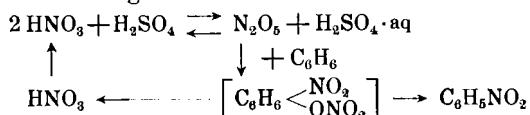
von Prof. Dr. ALFRED SCHAARSCHMIDT.

Technisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule Berlin.

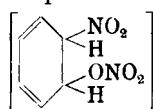
(Eingeg. 4. Nov. 1926.)

Während die Schwefelsäureindustrie schon um die Jahrhundertwende mit der technischen Herstellung des Schwefelsäureanhydrids das Endziel ihrer Entwicklung erreichte, hat sich die Salpetersäureindustrie erst im letzten Jahrzehnt von der Verarbeitung des Chilesalpeters freigemacht. Allerdings ist hier die Entwicklung bei der Darstellung des Stickstofftetroxyds, des gemischten Anhydrids der Salpeter- und salpetrigen Säure, stehengeblieben; die technische Gewinnung des Salpetersäureanhydrids selbst blieb ihr versagt. Dies hat seinen Grund in der schwierigen Darstellung dieses Körpers, welcher zudem recht unbeständig ist. Die Salpetersäureindustrie ist also vorderhand auf das Stickstofftetroxyd angewiesen, dessen Überführung in Salpetersäure jedoch wegen seines Doppelcharakters ein immer noch sehr unvollkommen gelöstes Problem ist.

Ist also das Salpetersäureanhydrid selbst technisch noch nicht darstellbar, so muß doch auf Grund der unten näher beschriebenen Versuchsergebnisse angenommen werden, daß bei Nitrierungen, wie z. B. von Benzol, sich in der Mischsäure jeweils, wenn auch geringe, Mengen von Stickstoffpentooxyd bilden, die den Nitriervorgang einleiten. Hierbei wird sich das Stickstoffpentooxyd, welches ja das kräftigste Nitriermittel darstellt, an den Benzolring addieren. Das gebildete Benzoldihydroderivat  $C_6H_6<sup>\text{NO}_2</sup>ONO<sub>2</sub>$  ist zweifellos sehr unbeständig und zerfällt in Nitrobenzol und Salpetersäure. Letztere wird dann wieder der anhydrisierenden Wirkung der Schwefelsäure ausgesetzt. Demnach muß der Nitriervorgang etwa wie folgt formuliert werden:



Diese Annahme erklärt zwangsläufig die Wirkung der Schwefelsäure, die sich lediglich auf eine Anhydrisierung der Salpetersäure beschränkt. Die Annahme, daß sich die Salpetersäure selbst an das Benzol anlagert, erscheint deshalb unwahrscheinlich, weil in diesem Falle die Rolle der Schwefelsäure völlig unverständlich würde, da sie zweifellos weder für die Bildung, noch für den Zerfall des Additionsproduktes:



notwendig ist.

Auch weitere Beobachtungen, die zum Teil in der Technik gemacht worden sind, weisen darauf hin, daß Nitriervorgänge stark abhängig sind von der Gegenwart von Stickoxyden. Ich erinnere nur an das Verhalten des Phenols, dessen Nitrierungsgeschwindigkeit durch Stickoxyde stark beschleunigt, bei Gegenwart von Quecksilbernitrat stark behindert wird. Auch bei der Oxydation des Nitrosophenols zu Nitrophenol mit Hilfe von Salpetersäure übt Merkurinitrat einen stark hemmenden Einfluß aus. Es erscheint nach allem die Annahme berechtigt, daß die genannten Vorgänge durch Stickoxyde eingeleitet werden, und daß die Bildung von freiem Stickoxyd durch Quecksilbernitrat behindert wird. Beim Nitrieren oder Oxydieren in wässriger Lösung oder in Äther müssen Stickoxyde bzw. salpetrige Säure zugesetzt werden, da sich dieselben unter den gegebenen Umständen aus Salpetersäure nicht bilden können.

Zusammenfassend kann man also sagen, daß Nitrier- und Oxydationsvorgänge von der Gegenwart von Stickoxyden abhängig sind. Bei der Nitrierung in konzentrierter Schwefelsäure wird Stickstoffpentooxyd durch die anhydrisierende Wirkung der Schwefelsäure gebildet. Ein Zusatz von Stickoxyden ist also nicht notwendig.

Klemenc<sup>1)</sup> ist übrigens, von physikalisch-chemischen Gesichtspunkten ausgehend, ebenfalls zu der Annahme gekommen, daß die Nitrierwirkung der Mischsäure auf  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Bildung zurückzuführen ist.

Während, wie angedeutet, das Salpetersäure-anhydrid zu den stärksten Nitriermitteln zählt, ist das Stickstofftetroxyd allein sehr wenig reaktionsfähig gegenüber Benzol, Chlorbenzol und Toluol. Es bilden sich bei wochenlanger Einwirkung, wie ich feststellen konnte<sup>2)</sup>, lediglich geringe Mengen von Oxydations- und Reduktionsprodukten. Aus Toluol erhielten wir Benzaldehyd, Benzoësäure, Phenol, Mono-, Di-nitroverbindungen, Pikrinsäure und stets etwas Oxalsäure. Auch diese Umsetzungen sind auf eine, wenn auch sehr schwach ausgeprägte, Additionsfähigkeit des  $\text{N}_2\text{O}_4$  den aromatischen Kohlenwasserstoffen gegenüber zurückzuführen. In ganz ähnlicher Weise, wenn auch sofort, verläuft die Addition des Stickstofftetroxyds an aliphatische Olefine. Die bei den letzteren Umsetzungen gegebenen Reaktionsverhältnisse sind sehr kompliziert, wie ich mit H. Hofmeier<sup>3)</sup> nachweisen konnte. Man erhält hierbei Gemische von zum Teil sehr leicht zersetzbaren Körpern. Von wesentlichem Einfluß auf die Addition ist die Natur des Olefins und die Temperatur, bei der die Addition des Stickstofftetroxyds durchgeführt wird. Die Entstehung verschiedener Körper bei diesen Additionsreaktionen haben wir auf das Vorhandensein von Isomeren des Stickstofftetroxyds zurückgeführt, die in einem bestimmten Gleichgewicht zueinander stehen, welches von Temperatur und Konzentration abhängig ist<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Vortrag auf der Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte, Innsbruck 1924, s. Chem.-Ztg. 1924, S. 717.

<sup>2)</sup> Vgl. hierzu den Vortrag von A. Schaaerschmidt: „Über die Ursachen der Explosionskatastrophen in Zschornowitz und Bodio (Tessin)“, gehalten am 31. Oktober 1922 im Tech.-Chem. Institut der Techn. Hochschule zu Berlin vor dem Märkischen Bezirksverein des Vereins deutscher Chemiker, und die Veröffentlichung: Z. ang. Ch. 36, 533 [1923].

<sup>3)</sup> Schaaerschmidt u. Hofmeier, B. 58, 1047 [1925].

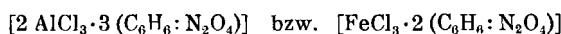
<sup>4)</sup> Vgl. die zusammenfassende Arbeit von Schaaerschmidt, Z. ang. Ch. 37, 933 [1924].

Auch in der aromatischen Reihe führen diese Isomeren zu kompliziert zusammengesetzten Reaktionsgemischen. Die Addition selbst verläuft hier überaus langsam. Die Additionsprodukte zerfallen infolge der Unbeständigkeit der Dihydrobenzolderivate sofort und bilden hierbei neben dem Benzol-Substitutionsprodukt salpetrige Säure, die die weitere Wirkung des Stickstofftetroxydes infolge Salpetersäurebildung wesentlich beeinflußt. Mit der Anzahl der Substituenten im Benzolring steigert sich auch dessen Fähigkeit, mit dem Stickstofftetroxyd allein schon zu reagieren. Naphthalin wird durch Stickstofftetroxyd glatt nitriert. Das primär gebildete Stickstofftetroxyd-Additionsprodukt zerfällt bald nach seiner Entstehung in salpetrige Säure und Nitro-naphthalin. Ebenso leicht reagieren Anilin und Phenol mit Stickstofftetroxyd. Katalysatoren sind also bei diesen drei letztgenannten Körpern nicht nötig. Setzt man trotzdem Aluminiumchlorid zu, so treten außerordentlich heftige Oxydationswirkungen des Stickstofftetroxyds in Erscheinung. Es war interessant, festzustellen, daß das Naphthalin in Lösung mit Tetrachlorkohlenstoff glatt mit dem Stickstofftetroxyd reagiert, daß dagegen die Reaktion ausbleibt, wenn man in Äther arbeitet. Dies ist jedenfalls darauf zurückzuführen, daß das Stickstofftetroxyd mit Äther ein Additionsprodukt bildet und in dieser Bindung schon nicht mehr imstande ist, sich an das Naphthalin zu addieren.

Die Umsetzungen des Stickstofftetroxyds mit Benzol, Chlorbenzol, Brombenzol und Toluol allein besitzen jedoch keinerlei technischen Wert. Es mußte daher für diese Stoffe ein Katalysator gefunden werden, der entweder unempfindlich ist gegen salpetrige Säure bzw. Wasser oder bei der Bildung des Additionsproduktes festgelegt wird, wenn überhaupt eine einigermaßen glatte Reaktion erzielt werden sollte.

#### Die Katalysatoren.

Ich habe nun feststellen können, daß gewisse Stoffe, wie Aluminiumchlorid und Eisenchlorid und andere, auf die ich weiter unten zurückkomme, die Einwirkung des Stickstofftetroxyds auf Benzol einleiten und an den Umsetzungen in stöchiometrischen Mengen teilnehmen. Es bilden sich die beständigen Komplexe:



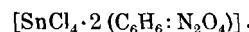
Die Addition des Stickstofftetroxyds verläuft hier in einheitlicher Weise. Die neuen Additionsprodukte besitzen weiterhin im Gegensatz zu den Nitrosaten der aliphatischen Reihe eine sehr große Beständigkeit.

Sehr verlockend erschien die Verwendung von Aluminiumfluorid, da dasselbe in Wasser unlöslich ist und daher immer wieder verwendbar wäre. Die mit diesem Material angestellten Versuche lieferten jedoch nur so geringe Mengen von Nitrokörpern, daß eine katalytische Wirkung des Aluminiumfluorids nicht anzunehmen ist.

Überraschend war die Wirkung des Aluminiumbromids. Wir erhielten hiermit kein Nitrobenzol, sondern in guter Ausbeute Brombenzol, daneben bildeten sich braune, nicht kristallisierbare Produkte, die zum Teil in Alkohol löslich sind, aber nicht näher identifiziert werden konnten. Das Stickstofftetroxyd wirkt also auf das Aluminiumbromid oxydierend, wobei Aluminiumoxyd gebildet und Brom frei wird. Dieses letztere wirkt dann in normaler Weise mit Hilfe

der noch nicht zersetzenen Anteile von Aluminiumbromid substituierend auf den aromatischen Kohlenwasserstoff. Die Ausnutzung des frei werdenden Broms für die Bromierung ist hierbei eine vollständige, weil der bei der Bromierung gebildete Bromwasserstoff durch das Stickstofftetroxyd oxydiert wird und das hierbei gebildete Brom neuerlich bromierend wirken kann.

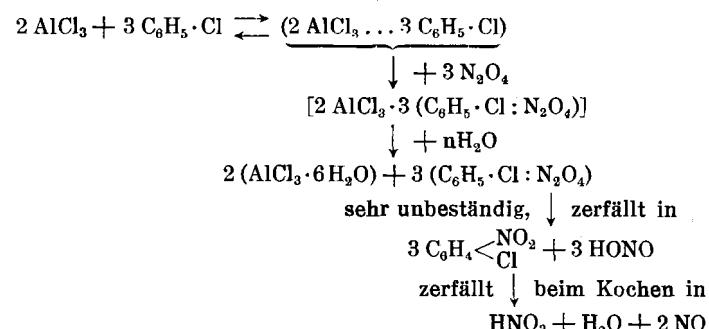
Da sowohl das Aluminiumchlorid als auch das Eisenchlorid in den aromatischen Kohlenwasserstoffen wenig löslich sind, und dadurch die Umsetzungsgeschwindigkeit des Stickstofftetroxyds mit dem Kohlenwasserstoff verlangsamt wird, suchten wir einen in aromatischen Kohlenwasserstoffen löslichen Katalysator. Kohlenstofftetrachlorid, Phosphortrichlorid, Phosphorpentachlorid, Chromchlorid, Antimonpentachlorid, Zinn dichlorid, Thalliumchlorid und Magnesiumchlorid erwiesen sich alle mehr oder weniger ungeeignet. Wir fanden schließlich, daß eine Zinn tetrachlorid in Benzollösung sehr leicht Stickstofftetroxyd absorbiert. Es bildet sich hierbei ein Komplex der Zusammensetzung:



Daneben allerdings bildet das Zinn tetrachlorid stets mit einer gewissen Menge Stickstofftetroxyd eine Additionsverbindung, wodurch ein Teil des Katalysators der Hauptreaktion entzogen wird, da sich die Additionsverbindung mit dem Kohlenwasserstoff nicht mehr umsetzt<sup>5)</sup>. Die Entstehung einer Additionsverbindung aus Katalysator und Nitrosylchlorid ist, wie im nächsten Kapitel des näheren ausgeführt wird, auch der Grund, weshalb das Nitrosylchlorid nicht mit Benzol reagieren konnte.

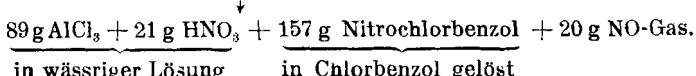
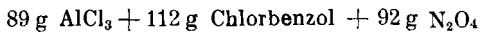
#### Stickstofftetroxyd, Stickoxydul, Stickoxyd, Stickstofftrioxyd und Nitrosylchlorid.

Bei der Herstellung der neuen Komplexverbindungen kann man stickstoffdioxydhältige Gase oder flüssiges Stickstofftetroxyd verwenden. Man leitet in die Mischung von etwa 9 Mol des Kohlenwasserstoffes und 2 Mol Aluminiumchlorid das flüssige Stickstofftetroxyd oder den NO<sub>2</sub>-haltigen Gasstrom unter gutem Rühren bei gewöhnlicher Temperatur ein. Das Aluminiumchlorid löst sich hierbei allmählich auf, während die Lösung unter Bildung des neuen Komplexes sich intensiv rot färbt. Die Lösung ist praktisch unbegrenzt haltbar, naturgemäß aber äußerst wasserempfindlich. Durch Einröhren in Wasser wird die Aluminiumchloridkomponente hydratisiert und damit aus dem Komplex herausgenommen. Das restierende Dihydrobenzolderivat zerfällt in Nitrobenzol und salpetrige Säure. Die quantitativen Verhältnisse bei diesen Umsetzungen sind aus folgendem Beispiel, bei dem Chlorbenzol verwandt wurde, zu ersehen:



<sup>5)</sup> Dissertation Jewnin, Techn. Hochschule Berlin 1924.

In Gewichtsmengen:



In diesen Additionskomplexen verhält sich also der Benzolring infolge des Einflusses des Aluminiumchlorids wie ein aliphatisches Olefin.

Es war interessant, die übrigen Stickoxyde auf ihre Additionsfähigkeit zu untersuchen. Wir stellten fest, daß Stickoxydul sowohl als auch Stickoxyd mit Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid nicht reagieren. Sehr auffallend war dagegen die Umsetzung von Stickstofftrioxyd mit dem Gemisch. Hierbei reagierte nur der  $\text{NO}_2$ - (bzw.  $\text{N}_2\text{O}_4$ -) Anteil des Trioxys unter Entwicklung von entsprechenden Mengen von Stickoxyd. Dies steht im Gegensatz zu dem Verhalten des Stickstofftrioxys gegenüber Alkali, in dem es sich ja bekanntlich ausschließlich und sofort quantitativ zu Nitrit löst. Das Benzol-Aluminiumchloridgemisch nimmt also aus dem  $\text{N}_2\text{O}_4$ -Dissoziationsgleichgewicht nur die  $\text{N}_2\text{O}_4$ -Komponente heraus.

Die neuen Komplexe sind stabil. Der Versuch, die Reaktion katalytisch zu leiten, gelingt daher nicht. Es würde jedoch auch für die Umsetzung keinen Vorteil bedeuten, wenn die Primärreaktion einen katalytischen Verlauf nehmen und das Aluminium- bzw. Eisenchlorid abgespalten würde, denn nach der Abspaltung des Katalysators würde gleichzeitig salpetrige Säure in Freiheit gesetzt, die das Aluminium- bzw. Eisenchlorid natürlich zerstören müßte.

Der Gesamtverlauf des Prozesses kann also bei Verwendung von  $\text{N}_2\text{O}_4$  als Nitriermittel unter den gegebenen Umständen nicht lediglich katalytisch beeinflußt werden. Es wurde daher nach einem Nitriermittel gesucht, bei dem ein leichterer Zerfall des Komplexes vorausgesetzt werden konnte und fernerhin keine Spaltprodukte zu erwarten waren, die den Katalysator zerstören. Wir hofften, daß das Nitrosylchlorid diesen Voraussetzungen entsprechen und daß der damit gebildete neue Komplex nach Abspaltung von unschädlichem Chlorwasserstoff sich in Nitrosobenzol überführen lassen würde. Dadurch würde das Stickoxydradikal des Nitrosylchlorids völlig für die Nitrosierung ausgenutzt und das Chloratom in Chlorwasserstoff übergeführt. Da Stickoxyd sowohl als auch Chlor heute in der chemischen Großindustrie die gegebenen Ausgangsmaterialien sind, hätte dieser Weg Aussicht auf technische Verwirklichung. Die Reaktion mit dem Nitrosylchlorid führt jedoch in ganz andere Bahnen, da dasselbe mit dem Aluminiumchlorid ein sehr stabiles Additionsprodukt bildet, welches erst bei höherer Temperatur zerfällt, dann aber völlig anders geartete Reaktionen auslöst, bei denen viel p-Aminobiphenyl neben hochmolekularen Kondensationsprodukten gebildet wird<sup>6)</sup>.

#### Die Kohlenwasserstoffe.

Das Verhalten des Benzols und seiner Homologen bzw. einfacheren Derivate bei dem neuen Prozeß ist nicht einheitlich. Benzol und die Halogenbenzole verhalten sich ganz ähnlich und gehen glatt verlaufende Umsetzungen im Sinne der oben angegebenen Komplexformulierungen ein. Aus den

Halogenbenzolen erhält man die o- und p-Isomeren in folgenden Verhältnissen:

Es liefern Fluor-, Chlor-, Brom- und Jodbenzol:

	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{F}$ Proz.	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{Cl}$ Proz.	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{Br}$ Proz.	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{J}$ Proz.
para-	91	78	94,75	95
ortho-	9	22	5,25	5

Das neue Verfahren liefert also wesentlich mehr p-Verbindung. Die Temperatur ist auf das Verhältnis der Ausbeute an o- und p-Nitrochlorbenzol von nur geringem Einfluß, wie folgende Versuchsreihe zeigt:

Grad	Kondensationstemperatur	Ausbeute an:	
		p- Proz.	o-Nitro-chlorbenzol Proz.
— 25 bis — 30		80	20
+ 10 bis + 15		78	22
+ 18		76	24
+ 20 bis + 25		75	25

Im Gegensatz hierzu unterliegen Toluol und seine höheren Homologen neben der Hauptreaktion zum Teil oxydierenden Einflüssen des Stickstofftetroxyds. Es bilden sich hierbei Nitrotoluol und stickstoffreie Nebenprodukte. Mit sinkender Temperatur steigt die Ausbeute an Nebenprodukten, wie folgendes Schema zeigt:

Temp. Grad	Nitrokörper in g	Nitrokörper in Proz. der Theorie	Andere Produkte in g
0	101	74	21
— 2	99	72,5	30
— 10	68	50	51

Zu erwähnen ist noch, daß bei allen den obengenannten Reaktionen ausschließlich Mono-nitroderivate gebildet werden, und zwar deshalb, weil allgemein bei Aluminiumchlorid- oder Eisenchloridsynthesen ebenfalls nur Mono-Substitution stattfindet. Aus dem gleichen Grunde ist eine Di- oder Tri-Nitrierung, ausgehend von Nitrobenzol, nicht möglich. Auf alle diese Verhältnisse bin ich in meiner Arbeit „Eine Erklärung der Katalysatorwirkung bei den Friedel-Craftschen Synthesen“ näher eingegangen<sup>7)</sup>.

Fragt man sich, wie weit die beschriebene Nitriermethode imstande ist, das bisherige Verfahren zu ersetzen, so muß zunächst auf folgendes hingewiesen werden: Die Überführung des Stickstofftetroxyds in Salpetersäure kann wegen seines Doppelcharakters zur Zeit nur mit großem apparativen Aufwand erfolgen. Die Umwandlung von Stickstofftetroxyd in das Pentoxid erfordert große Energiemengen, ist daher zu teuer. Die Schwefelsäureindustrie hat jedoch in der Wiedergewinnung und Hochkonzentrierung (s. die Verfahren von Pauling und Büsching) verdünnter Säure sehr bedeutende Fortschritte gemacht, die gerade den Nitrierprozessen zugute kommen. Anderseits ist die Herstellung der Nitroprodukte eng mit der verarbeiteten Farbstoff- bzw. Sprengstoffindustrie verbunden.

Es könnte jedoch angesichts der unbedingten Notwendigkeit zu weitgehenden Zusammenlegungen in der chemischen Großindustrie eine Anwendung des  $\text{NO}_2$ -Nitrierverfahrens deshalb in Frage kommen, weil es

<sup>6)</sup> Schaaerschmidt u. Raack, B. 58, 348 [1925].

<sup>7)</sup> Z. ang. Ch. 37, 286 [1924].

eine kombinierte Verwertung des Ammoniaks (bzw. des daraus erhältlichen Stickstoffdioxyds) und des in großem Überschuß vorhandenen Chlors ermöglicht. In diese Verwertung könnte dann einbezogen werden die Herstellung reiner Tonerde. In folgendem Schema sind die hierbei in Frage kommenden Mengenverhältnisse zusammengestellt:

- 89 kg Aluminiumchlorid in Mischung mit etwa 300 kg Chlorbenzol nehmen auf
- 92 „ Stickstofftetroxyd. Daraus erhält man beim Zersetzen mit Wasser
- 157 „ Nitrochlorbenzol (neben dem überschüssigen Chlorbenzol). Ferner entstehen beim Kochen der wässrigen Zersetzungslösung
- 20 „ Stickoxydgas bzw. 30 kg Stickstofftetroxyd.

#### In Lösung bleiben:

- 21 kg Salpetersäure und
- 89 „ Aluminiumchlorid. Beim Neutralisieren mit Ammoniak und nach dem Trennen und Eindampfen erhält man daraus:
- 27 „ Ammoniumnitrat und
- 107 „ Ammoniumchlorid in Mischung. Ferner
- 34 „ reine Tonerde. [A. 311.]

## Eine einfache Synthese von $\alpha$ -Aminocarbonsäuren

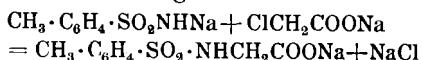
von Dr. G. SCHROETER.

Chemisches Institut der Tierärztlichen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 3. Sept. 1926)

Das Studium gewisser Ernährungskrankheiten („Dürener Rinderkrankheit“) machte wünschenswert, die  $\alpha$ -Aminocarbonsäuren und deren Acylderivate auf einem für deren Isolierung und Reindarstellung einfacheren Wege als bisher zu gewinnen. Ein solcher Weg wurde gefunden in der Umsetzung der aromatischen Sulfamide, insbesondere des technisch leicht zugänglichen p-Toluolsulfamids mit Chloressigsäure und höheren homologen  $\alpha$ -Halogenfettsäuren in wässrig-alkalischen oder alkoholisch-alkalischen Lösungen. Es werden so die wohlkristallisierten, in kaltem Wasser schwerlöslichen Toluolsulfonaminsäuren erhalten, die sich z. B. durch Erhitzen mit starker Salzsäure in die freie, in diesem Medium schwerlösliche p-Toluolsulfosäure und in die leichtlöslichen Aminosäurechlorhydrate zerlegen lassen.

Besonders glatt verläuft die Darstellung des einfachsten hierher gehörigen Körpers, der p-Toluolsulfonglycins: Äquivalente Mengen p-Toluolsulfonamid und Chloressigsäure werden in zwei Äquivalenten 2-n-Natronlauge gelöst und einige Zeit am Rückflussküller erwärmt. Aus der dann nahezu neutralen Lösung wird durch Einleiten von  $\text{CO}_2$  oder genaues Neutralisieren mit Salzsäure ein kleiner Teil unveränderten p-Toluolsulfamids und nach dessen Entfernung das p-Toluolsulfonglycin, Schmelzpunkt 148°, welches sich gemäß der Gleichung:



gebildet hat, durch überschüssige Salzsäure kristallinisch ausgefällt; Ausbeute 93—95 % der Theorie.

Die  $\alpha$ -Halogenederivate der Propionsäure setzen sich weniger glatt um, jedoch gelingt es, auch das p-Toluolsulfonalanin, Schmelzpunkt 138°, in nahezu 60%iger

Ausbeute zu erhalten, wenn p-Toluolsulfamidkalium mit dem K-Salz der  $\alpha$ -Brompropionsäure in alkoholischer Lösung verkocht wird.

Arylsulfonaminosäuren sind ausgezeichnet durch ihre besonders hohen Esterifikationskonstanten; es genügt ihre alkoholischen Lösungen unter Zusatz von ganz wenig Mineralsäure (höchstens 1%) kurze Zeit zu kochen, um vollständige Veresterung herbeizuführen. Auch die Amide, Hydrazide, Azide usw. sind spielend leicht herstellbar.

Arylsulfonaminosäuren sind im Schrifttum schon bekannt. E. Fischer und seine Mitarbeiter<sup>1)</sup> haben solche Körper aus den anderweitig gewonnenen  $\alpha$ -Aminosäuren durch Umsetzung mit aromatischen Sulfochloriden bereitet zwecks Charakterisierung der Aminosäuren, und auch die Rückspaltung in Sulfosäuren und Aminosäuren hat E. Fischer zum Teil schon durchgeführt<sup>2)</sup>.

Es liegen unsererseits aber noch weitere Beobachtungen über die Abspaltung der Sulfogruppen vor, die mir besonders erwähnenswert erscheinen: Erwärmt man z. B. p-Toluolsulfonglycin mit Carbonsäurechloriden, wie Acetylchlorid oder Chloracetylchlorid, so wird die p-Toluolsulfogruppe als p-Toluolsulfochlorid  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$  wieder abgespalten. Das ist eine merkwürdige Erscheinung, da im allgemeinen bekanntlich die aromatischen Sulfogruppen recht fest an die Aminreste gebunden sind, und nur durch energische Eingriffe hydrolytisch abgelöst werden.

Ich begnügen mich einstweilen mit der Mitteilung der Auffindung dieser Spaltung, die offenbar auf die besondere Struktur der Arylsulfonaminosäuren zurückzuführen ist, ohne zur Zeit auf die einzelnen Phasen dieser Reaktion, die noch dem Studium unterliegt, einzugehen.

Andrerseits wird es voraussichtlich möglich sein von dem, wie dargelegt, besonders leicht zugänglichen p-Toluolsulfonglycin aus, auch die verwickelter zusammengesetzten Aminosäuren, für deren Gewinnung die oben angegebene Methode der Synthese aus Sulfamiden und  $\alpha$ -Halogenkarbonsäuren wegen Schwierigkeit der letzteren nicht zweckmäßig erscheint, aufzubauen. Ich erinnere diesbezüglich an die Synthese der „Azlactone“ von E. Erlemeyer und Früstück<sup>3)</sup>, wie z. B. an das aus Benzoylglycin, Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entstehende Azlacton  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{C}-\text{CO}$   
 $\text{N}=\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$   $\text{O}$ . Es wird voraussichtlich gelingen, durch katalytische Reduktion nach den von mir ausgearbeiteten Methoden diesen Körper in Phenylalanin, und sein p-Oxyderivat in Tyrosin überzuführen; und vielleicht wird es auch gelingen, auf ähnlichem Wege das Serin und Cystin vorteilhaft herzustellen, und so diese bisher nur sehr kostspielig zugänglichen Körper in technischem Maßstab zu fabrizieren, ein Ziel, das für Physiologen und Chemiker gleich reizvoll ist. Auch hierüber sind in meinem Institut Versuche im Gange.

Meinen Assistenten Herrn Dr. Chr. Seidler und Dr. K. Erzberger sage ich für ihre wertvolle Beihilfe zu den obigen Versuchen meinen besten Dank.

[A. 249.]

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 398, 117 [1913]; vgl. a. Journ. Chem. Soc. 101, 945 [1912].

<sup>2)</sup> I. c.

<sup>3)</sup> Vgl. Ann. d. Chem. 448, 22 [1926].