

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 α -Aminocarbonsäuren

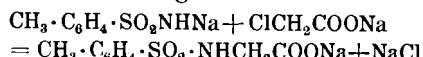
von Dr. G. SCHROETER.

Chemisches Institut der Tierärztlichen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 3. Sept. 1926)

Das Studium gewisser Ernährungskrankheiten („Dürener Rinderkrankheit“) machte wünschenswert, die α -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 α -Halogenfettsäuren in wässrig-alkalischen oder alkoholisch-alkalischen Lösungen. Es werden so die wohlkristallisierten, in kaltem Wasser schwerlöslichen Toluolsulfonaminoäuren 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 Rückflusskühler erwärmt. Aus der dann nahezu neutralen Lösung wird durch Einleiten von 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 α -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 α -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 Mitarbeiter¹) haben solche Körper aus den anderweitig gewonnenen α -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 durchgeführt²).

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 α -Halogenkarbonsäuren wegen Schwierigkeit der letzteren nicht zweckmäßig erscheint, aufzubauen. Ich erinnere diesbezüglich an die Synthese der „Azlactone“ von E. Erlemeyer und Früstück³), wie z. B. an das aus Benzoylglycin, Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entstehende Azlacton $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{C}-\text{CO} \\ | \\ \text{N}=\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{O}$. 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 Maßstabe 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. Ch. Seidler und Dr. K. Erzberger sage ich für ihre wertvolle Beihilfe zu den obigen Versuchen meinen besten Dank.

[A. 249.]

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

²⁾ I. c.

³⁾ Vgl. Ann. d. Chem. 448, 22 [1926].