

Mittheilungen.

529. Peter Griess: Amidosäuren mit Alkoholradicalen.

Fünfte Mittheilung.

(Eingegangen am 10. November.)

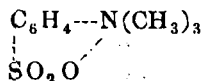
Ueber dreifach methyilirte Sulfanilsäure.

Gemäss früher von mir veröffentlichten Untersuchungen ¹⁾ sind sowohl die Amidosäuren der Benzoësäuregruppe als auch diejenigen der Fettsäurereihe fähig, 3 Atome Wasserstoff gegen 3 Atom Methyl auszutauschen, unter Bildung einer eigenthümlichen Klasse von Basen, für welche ich den Namen Betaine in Vorschlag gebracht habe. Schon vor längerer Zeit überzeugte ich mich, dass auch die Amidosäuren, welche anstatt der Carboxylgruppe die Sulfoxygruppe ($\text{SO}_2 \cdot \text{OH}$) enthalten, den Betainen entsprechende, schwefelhaltige Basen zu liefern im Stande sind, und über eine derartige Verbindung, welche sich von der Sulfanilsäure [Paramidobenzolsulfosäure, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)(\text{SO}_3\text{H})$] ableitet, möchte ich mir in dem Nachstehenden einige Angaben erlauben. Die Darstellung derselben geschieht in ähnlicher Weise wie diejenige der schwefelfreien Betaine: Sulfanilsäure wird in concentrirter, wässriger Kalilauge gelöst, die Lösung darauf mit einer genügenden Menge Methylalkohol verdünnt und dann so lange mit überschüssigem Jodmethyl in der Kälte in Berührung gelassen, bis durch dasselbe die alkoholische Reaction der Flüssigkeit nicht mehr aufgehoben wird. Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so entfernt man den Methylalkohol durch Destillation und versetzt darauf den Rückstand mit einer Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure, wodurch die gebildete Base in Form ihres in goldgrünen Blättchen krystallisirenden Perjodids so gut wie vollständig abgeschieden wird. Zur Gewinnung der Base im freien Zustande zersetzt man dieses Perjodid in alkoholischer Lösung mit Schwefelwasserstoff, entfernt den ausgeschiedenen Schwefel durch Filtration, neutralisirt mit Ammoniak und dampft auf dem Wasserbade bis zur Krystallbildung ein. Nach 24stündigem Stehen werden die ausgeschiedenen Krystalle von der jodammoniumhaltigen Mutterlauge getrennt und durch Umkrystallisiren aus ein wenig heissem Wasser vollständig gereinigt.

Die so erhaltene Base krystallisirt in weissen, glänzenden, vierseitigen Blättchen, welche sehr leicht in heissem und leicht in kaltem Wasser löslich sind. Von Alkohol dagegen wird sie selbst in der

¹⁾ Diese Berichte V, 1036; VI, 583; VII, 39; VIII, 1406.

Siedehitze nur spurenweise aufgenommen und in Aether ist sie ganz unlöslich. Sie schmeckt nur äusserst schwach bitter und verhält sich vollkommen neutral gegen Pflanzenfarben. Ihre Analyse führte, wie zu erwarten stand, zur empirischen Formel der trimethylirten Sulfanilsäure, $C_6H_4N(CH_3)_3SO_3$. Die rationelle Constitution derselben findet höchst wahrscheinlich in der Formel



ihren richtigen Ausdruck.

Die trimethylirte Sulfanilsäure ist eine viel schwächere Base als die ihr entsprechend constituirte, trimethylirte Amidobenzoësäure, (Trimethylbenzobetain), was sich daraus ergibt, dass sie nicht wie diese fähig ist mit Säuren einfache Salze zu bilden. Mit Platinchlorid und Goldchlorid dagegen verbindet sie sich zu gut charakterisirten Doppelverbindungen.

Platindoppelsalz, $[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3SO_3, HCl]_2, PtCl_4 + 8H_2O$.

Es krystallisirt in gelbrothen, sechseckigen, schon in kaltem Wasser sehr leicht löslichen, dünnen Tafeln.

Ich habe gezeigt, dass die trimethylirte Amidobenzoësäure beim Schmelzen in den mit ihr isomeren Methyläther der Dimethylamido-benzoësäure übergeht. Würde sich die neue Verbindung in höherer Temperatur in ähnlicher Weise umlagern, so musste daraus der Methyläther der Dimethylsulfanilsäure¹⁾, $C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \cdot SO_2O \cdot CH_3$, entstehen, was jedoch nicht stattfindet, sondern sie zersetzt sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen, unter Bildung einer schweren, öligen Base und mit Hinterlassung von viel Koble.

530. Peter Griess: Ueber die Einwirkung von Jodmethyl auf Asparagin.

(Eingegangen am 10. November.)

Bekanntlich wird das Asparagin, nach Kolbe's Vorgang, als die Aminsäure der Amidobernsteinsäure, $C_2H_3 \cdot NH_2 \cdot \begin{array}{l} \cdots COOH \\ \cdots CO \cdot NH_2 \end{array}$, betrachtet, und es stand deshalb zu erwarten, dass auch in ihm mehrere Wasserstoffatome durch Methyl ersetzbar sein würden. Dieses scheint jedoch, wie sich aus dem im Nachstehenden beschriebenen Versuch ergibt, nicht der Fall zu sein.

¹⁾ Der Aethyläther dieser Säure ist ganz kürzlich von Laar dargestellt worden (Journ. f. pr. Chemie N. F. 20, 263). Es ist eine in Wasser unlösliche, neutrale und bei 85° schmelzende Substanz.