

Spaltung des Benzoyltyrosins.

Im Gegensatz zum Tyrosin selbst bildet die von Erlenmeyer *jun.* synthetisch dargestellte, racemische Benzoylverbindung¹⁾ mit den Alkaloiden beständige Salze. Von diesen scheint mir gleichfalls das Brucinsalz für die Darstellung der optisch-activen Formen am meisten geeignet zu sein. Dasselbe fällt aus heissem Wasser, worin es ziemlich schwer löslich ist, beim Erkalten zunächst als zäher Syrup aus, aber beim längeren Stehen bilden sich auch Krystalle, und durch systematisches Lösen und Abkühlen liess sich daraus in erheblicher Menge ein krystallisirtes Salz darstellen, welches, mit Alkali zerlegt, actives Benzoyltyrosin lieferte. Dasselbe schmolz bei 163—164° (corr. 166—167°), d. i. mehr als 20° niedriger, als die racemische Verbindung und zeigte in alkalischer Lösung die specifische Drehung + 18.8°.

Ueber seine Verwandlung in actives Tyrosin, sowie über die Versuche zur Isolirung des optischen Antipoden hoffe ich bald Näheres mittheilen zu können. Ferner beabsichtige ich, das neue Verfahren auch für die Spaltung des racemischen Leucins und einiger anderer, synthetischer Amidosäuren zu benutzen.

Bei obigen Versuchen habe ich mich der eifrigen und geschickten Hülfe des Hrn. Dr. F. Hübner erfreut, wofür ich demselben besten Dank sage.

389. Le Roy W. McCay: Ueber die Sulfoxyarsensäuren.

(Eingegangen am 12. August.)

I.

Die Einwirkung der Alkalihydroxyde auf Arsenpentasulfid.

Nach Berzelius löst sich Arsenpentasulfid in wässrigen Alkalien zu Alkaliarseniat und Alkalisulfarseniat. Diese Behauptung von Berzelius muss auf einer falschen Beobachtung beruhen, denn in einer frisch hergestellten Lösung von Arsenpentasulfid in Alkalihydroxyd ist es mir niemals gelungen, die Anwesenheit von Arsensäure sicher nachzuweisen. Setzt man nämlich zu einer solchen Lösung (der Versuch lässt sich am bequemsten mit einer ammoniakalischen Lösung von Arsenpentasulfid ausführen) Ammoniumchlorid und dann Magnesiamischung hinzu, so fällt nichts aus. Wird die ursprüngliche Lösung aber mit etwas Arsensäure versetzt und dann mit Magnesiamischung

¹⁾ Diese Berichte 30, 2981 und Ann. d. Chem. 307, 138.

geprüft, so bekommt man sofort einen Niederschlag von Ammonium-Magnesium-Arseniat.

Dass bei der Einwirkung von Ammoniumhydroxyd auf Arsenpentasulfid eine Lösung erhalten wird, die neben Ammoniumsulfarseniat bedeutende Mengen von Ammoniummonosulfoxyarseniat enthält, habe ich schon dargehan:



Weitere Experimente mit Kalium- und Natrium-Hydroxyd haben mich überzeugt, dass auch in diesen Fällen ein sulfarsensaures und ein sulfoxyarsensaures Salz entstehen:



Die Reaction ist aber keine glatte, denn bei der Auflösung von Arsenpentasulfid in warmen sowohl als auch in kalten Alkalien bildet sich stets etwas disulfoxyarsensaures Salz. Gegenwärtig bin ich nicht im Stande, den Bildungsprocess dieses Alkalidisulfoxyarseniats zu erklären.

Versuch.

Ungefähr 7 g Arsenpentasulfid wurden in Natronlauge (10 g NaOH auf 100 ccm Wasser) gelöst. Die Lösung wurde mit Strontiumchlorid²⁾ versetzt, gut geschüttelt und etwa 24 Stunden lang stehen gelassen. Der unreine Niederschlag von Strontiummonosulfoxyarseniat, resp. Natrium-Strontium-Monosulfoxyarseniat, wurde mit Sodalösung gekocht, das unlösliche Strontiumcarbonat abfiltrirt und das tertiäre Natriummonosulfoxyarseniat aus dem Filtrate mittels Alkohol gefällt. Erhalten etwa 4 g $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S} + 12\text{H}_2\text{O}$.

$\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S} + 12\text{H}_2\text{O}$. Ber. Na 15.70, As 17.05, S 7.28.

Gef. » 15.95, » 17.21, » 7.28.

Aus dem Filtrat vom Strontiumsalz wurde mit Baryumchlorid die Disulfoxyarsensäure als Baryumdisulfoxyarseniat gefällt. Das trockne Salz wurde mittels Sodalösung in die entsprechende Natriumverbindung verwandelt und diese, gerade wie beim Natriummonosulfoxyarseniat, aus der Lösung mit Alkohol niedergeschlagen. Erhalten etwas über 1 g $\text{Na}_3\text{AsO}_2\text{S}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$.

$\text{Na}_3\text{AsO}_2\text{S}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$. Ber. Na 16.45, As 17.86, S 15.26.

Gef. » 16.21, » 17.27, » 14.14.

Bei der Einwirkung von Calcium-, Strontium- und Baryum-Hydroxyd auf Arsenpentasulfid entstehen auch sulfarsensaure und sulfoxy-saure Salze.

¹⁾ Chemiker-Zeitung 15, 476.

²⁾ McCay, Ueber die Trennung der Sulfoxyarsensäuren, Chemiker-Zeitung 21, No. 50.

II.

Die Darstellung von Natriummonosulfoxyarseniat aus einer
mit Schwefelwasserstoff behandelten Lösung
von Arsensäure.

Wird eine ziemlich verdünnte Lösung von Arsensäure mit Schwefelwasserstoff behandelt, so bildet sich, wie ich schon vor einigen Jahren gezeigt habe, freie Monosulfoxyarsensäure¹⁾. Neuerdings ist es mir gelungen, aus einer solchen mit Schwefelwasserstoff behandelten Lösung von Arsensäure diese interessante Sulfoxyarsenverbindung zu isoliren, und zwar in Form des tertiären Baryum-, resp. des tertiären Natrium-Salzes. Die zur Isolirung dieser Salze angewandte Methode gründet sich auf folgende Thatsachen:

1. Setzt man zu einer verdünnten Lösung von Arsensäure, die man eine Zeit lang mit Schwefelwasserstoff behandelt hat, etwas fein verriebenen Asbest hinzu und lässt durch die Flüssigkeit einen stürmischen Luftstrom hindurchstreichen, so wird aller noch vorhandener Schwefelwasserstoff entfernt, das Gemenge von Arsenpentsulfid, Arsentrisulfid und Schwefel ballt sich zusammen und durch schnelles Filtriren bekommt man ein fast klares Filtrat.

2. Schüttelt man dieses Filtrat mit Magnesiumoxyd und lässt es stehen, so fällt die vom Schwefelwasserstoff unangegriffene Arsensäure als Magnesiumarseniat nieder, während das Magnesiummonosulfoxyarseniat in Lösung bleibt.

3. Die Lösung von Magnesiummonosulfoxyarseniat, mit Kalilauge behandelt, liefert Magnesiumhydroxyd und Kaliummonosulfoxyarseniat. Letzteres wird mittels Baryumhydroxyd in unreines tertiäres Baryumsalz verwandelt, welches durch Kochen mit Sodalösung in das correspondirende Natriumsalz übergeführt werden kann. Aus der vom Baryumcarbonat abfiltrirten Flüssigkeit schlägt Alkohol, bis zu beginnender Trübung zugesetzt, nach Verlauf einiger Stunden das tertiäre Natriummonosulfoxyarseniat in schönen, reinen Krystallen nieder.

Die arsenige Säure, die beim Zerfall eines Theils der Monosulfoxyarsensäure entsteht, bleibt im Verlaufe der verschiedenen Operationen gelöst.

Versuch.

10 g $\text{H}_3\text{AsO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ wurden in einer grossen Flasche in 1 L Wasser gelöst und eine Stunde lang mit einem raschen Strom von Schwefelwasserstoff behandelt. Nach Abstellen des Gases und nachdem die Lösung, aus der sich in reichlicher Menge Schwefelarsen und Schwefel ausgeschieden hatten, etwa zwanzig Minuten gestanden hatte, wurde fein verriebener Asbest in die Flasche gebracht und ein

¹⁾ Americ. Chem. Journ. 10, 459.

stürmischer Luftstrom fünfzehn Minuten lang durch die Flüssigkeit hindurchgesaugt. Wegen der allmählichen Zersetzung der Monosulfoxyarsensäure in arsenige Säure und Schwefel, wurde die mittels der Saugpumpe von Arsenpentasulfid, Arsentrisulfid und Schwefel befreite Flüssigkeit sofort in einem vorher mit viel Magnesiumoxyd beschickten Filtrirkolben aufgefangen. Der gut verkorkte Kolben wurde heftig geschüttelt und über Nacht stehen gelassen, das unlösliche Magnesiumarseniat wurde sodann abfiltrirt und aus dem Filtrate das an die Monosulfoxyarsensäure gebundene Magnesium mit Kalilauge niedergeschlagen. Nach längerem Stehen wurde das Magnesiumhydroxyd durch Filtration entfernt und dann mit Baryumhydroxyd die Monosulfoxyarsensäure gefällt. Das bei Zimmertemperatur getrocknete Baryumsalz wurde mit einer hinreichend concentrirten Sodalösung gekocht, das gebildete Baryumcarbonat hierauf entfernt und das tertiäre Natriummonosulfoxyarseniat durch Zusatz von Alkohol zum Filtrate in schönen, langen, nadelförmigen Krystallen gewonnen. Ausbeute 6 g $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S} + 12\text{H}_2\text{O}$.

$\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S} + 12\text{H}_2\text{O}$. Ber. Na 15.70, As 17.05, S 7.28.

Gef. » 15.86, » 17.14, » 7.22.

Eine reine, wässrige Lösung von Monosulfoxyarsensäure lässt sich leicht und schnell auf folgende Weise bereiten:

Man reibt Baryummonosulfoxyarseniat¹⁾ (etwa 1 g) mit Wasser zu einem zarten Schlamm zusammen, spült den Schlamm in einen Kolben, verdünnt die Flüssigkeit auf 200 ccm, versetzt sie mit der genau berechneten Menge Schwefelsäure und schüttelt sie heftig. Das Filtrat vom Baryumsulfat ist klar, stark sauer und bleibt, besonders wenn man es mit einer Kältemischung umgiebt, längere Zeit intact.

Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf mit Mineralsäuren schwach angesäuerte Lösungen von Natriumarseniat entstehen auch zuweilen kleine Mengen von Preis' Disulfoxyarsensäure²⁾. Ueber diese auffällige Bildungsart der Preis'schen Säure hoffe ich, bald nähere Mittheilungen machen zu können.

Princeton, N. J., U. S. A., 1. August 1899.

¹⁾ Chemiker-Zeitung 20, No. 75. Weinland und Rumpf, Zeitschr. f. anorg. Chem. 14, 54.

²⁾ Ann. d. Chem. 257, 184.