

fast unlösliches, farbloses Salz in feinen, verfilzten Nadelchen aus. Wird dasselbe in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff behandelt und von dem ausfallenden Schwefelkupfer filtrirt, so scheidet die stark eingegangte Lösung grosse, farblose, stark lichtbrechende Krystalle einer Kupferverbindung aus, welche der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs widersteht. Ich bin geneigt, derselben



die Formel $\text{C} \cdots \text{S} \cdots \text{Cu} \cdots \text{Cl}$ zu ertheilen, für welche ich die Beweise



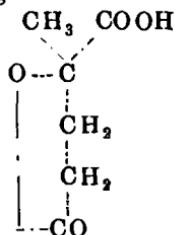
beizubringen freilich für jetzt nicht im Stande bin. Die Lösung dieses Salzes giebt mit Kupferchlorid wieder den ursprünglichen krystallinischen Niederschlag, der somit als eine Doppelverbindung beider anzusehen ist.

330. J. Bredt: Einwirkung von Salpetersäure auf Fettsäuren, welche die Isopropylgruppe enthalten.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 27. Juli.)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung¹⁾ habe ich gezeigt, dass das Lacton der Isocapronsäure bei der Oxydation mit Salpetersäure in eine einbasische Säure verwandelt wird, für welche sich folgende Constitutionsformel ergeben hat:



Um womöglich auch die zweite, an dem tertiären Kohlenstoffatom noch übrig gebliebene Methylgruppe zu oxydiren, habe ich diese Lactonsäure drei Tage lang mit rauchender Salpetersäure am Rückflussküller gekocht — jedoch ohne Erfolg, — die einbasische Säure wurde unverändert wieder erhalten.

Das Lacton der Isocapronsäure wird nach einer früheren Mittheilung²⁾ durch Oxydation der Isocapronsäure mit übermangansaurem Kali gebildet.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 208, 62.

²⁾ Diese Berichte XIII, 748; vgl. Ann. Chem. Pharm. 208, 59.

Man kann also, von der Isocapronsäure ausgehend, zu obiger Lactonsäure schrittweise gelangen, indem man zunächst mit übermangansaurem Kali und dann mit Salpetersäure oxydiert. Voraussichtlich war dieselbe Säure auch direkt durch Oxydation der Isocapronsäure mit Salpetersäure zu erhalten.

Diese Annahme hat sich nun vollkommen bestätigt.

I. Oxydation der Isocapronsäure.

Isocapronsäure vom Schmelzp. 200°, aus Gährungsmethylalkohol synthetisch dargestellt, wurde mit der dreifachen Gewichtsmenge reiner concentrirter Salpetersäure und einem gleichen Volumen Wasser am Rückflusskühler gekocht. Nach und nach wurde nochmals eine gleiche Menge concentrirter Salpetersäure wie im Anfang hinzugefügt.

Das Kühlrohr war, um Kork- und Kautschukverbindungen zu vermeiden, am Kolben angeschmolzen.

Nach 14 tägigem Kochen (täglich 9 Stunden) schied sich beim Erkalten auf der Oberfläche der Salpetersäure keine unveränderte Isocapronsäure mehr aus. Die Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade in einer Schale eingedampft und wiederholt Wasser hinzugefügt, um auch die letzten Spuren von Salpetersäure und unveränderter Isocapronsäure zu verflüchtigen. In der Schale blieb eine beträchtliche Menge einer Säure als dicker, schwach gelb gefärbter Syrup zurück.

Vermittelst des Kalksalzes wurde diese Säure ebenso gereinigt, wie das Rohprodukt, welches bei der Oxydation des Lactons der Isocapronsäure früher erhalten wurde. Das Kalksalz ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1676 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 170° 0.0641 g H₂O und gaben 0.0704 g CaSO₄.

Berechnet für C ₆ H ₈ O ₅ Ca + 7H ₂ O	Gefunden
Ca 12.27	12.35 pCt.
7H ₂ O 38.65	38.31 -

Die freie Säure, welche aus dem Kalksalz nach den früheren Angaben dargestellt wurde, zeigt alle Eigenschaften der dort beschriebenen Säure. Die syrupförmige Masse, welche auch hier zunächst erhalten wurde, begann unter dem Exsiccator zu krystallisieren, sobald ein Krystall der aus dem Lacton erhaltenen Säure hinzugefügt wurde. Der Schmelzpunkt der Krystalle wurde gleichfalls bei 68° gefunden.

Wie a. a. O. mitgetheilt wurde, bildet diese Säure zwei Reihen von Salzen, je nachdem man mit kohlensauren Alkalien in der Wärme oder in der Kälte neutralisiert. Es ist mir nunmehr gelungen auch das einbasische, in Wasser leicht lösliche Silbersalz der Lactonsäure in reinem Zustande zu erhalten. Da die Säure durch kohlensaures Silber in der Kälte nicht vollständig neutralisiert wird, so wurde das

Silbersalz nach dem Eintrocknen unter der Luftpumpe wiederholt mit wasserfreiem Aether geschüttelt, um die unveränderte Säure daraus zu entfernen.

Die Silberbestimmung des so gereinigten Salzes ergab folgende Zahlen:

0.1801 g des lufttrockenen Salzes gaben 0.0772 g Ag.

Berechnet für $C_6H_7O_4Ag$ Gefunden

Ag	43	42.87 pCt.
----	----	------------

Es blieb nun die weitere Frage zu entscheiden, ob auch andere Fettsäuren, welche die Isopropylgruppe enthalten, in analoger Weise wie die Isocapronsäure durch Salpetersäure oxydiert werden. Ich habe zunächst die niederen Homologen der Isocapronsäure untersucht.

Dabei hat sich gezeigt, dass die Isovaleriansäure ebenfalls in die entsprechende zweibasische Oxsäure verwandelt wird, während durch Oxydation der Isobuttersäure keine nachweisbaren Mengen einer derartigen Säure erhalten werden konnten.

II. Oxydation der Isovaleriansäure.

Die Oxydation der Isovaleriansäure mit Salpetersäure ist schon früher von Dessaingues ausgeführt worden¹⁾. Derselbe erhielt eine stickstoffhaltige Säure, welche nach seinen Angaben Nitrovaleriansäure oder Nitroangelikasäure sein kann. Ausserdem werden als Oxydationsprodukte ein stickstoffhaltiger, indifferenter Körper und eine zerfließliche Säure angeführt; jedoch sind dieselben nicht näher untersucht worden.

Ich habe bei der Oxydation der Isovaleriansäure ebenfalls diese drei Produkte erhalten. Bei weitem die Hauptmenge bildet die zerfließliche Säure, welche keinen Stickstoff enthält und von Dessaingues nicht berücksichtigt wurde. Dieselbe lässt sich mit grosser Leichtigkeit aus dem Gemenge der Oxydationsprodukte isoliren und in reinem Zustand erhalten. Die Analyse dieser Säure ergab die Zusammensetzung einer Methyloxybernsteinsäure. Sie steht zu der Methyloxyglutarsäure in demselben Verhältniss, wie die β -Oxyisovaleriansäure zur γ -Oxyisocapronsäure, und geht nicht in eine einbasische Lactonsäure über, wenn man sie aus ihren Salzen abscheidet.

Isovaleriansäure vom Schmelzp. 175° wurde ebenso mit Salpetersäure oxydiert, wie für die Isocapronsäure angegeben wurde. Nach 14tätigem Kochen wurde der grösste Theil der Flüssigkeit abdestillirt und der Rückstand auf dem Wasserbade weiter eingedampft.

Mit den Wasserdämpfen geht etwas unverändert gebliebene Isovaleriansäure und ein indifferenter Körper über, dessen auch Desaignes Erwähnung thut. Wird das Destillat mit kohlensaurem

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 79, 374.

Natron neutralisiert und mit Aether ausgeschüttelt, so bleibt nach dem Verdunsten desselben dieser neutrale Körper als krystallinische Masse zurück. Derselbe enthält Stickstoff und verflüchtigt sich beim Stehen an der Luft in kurzer Zeit. Die nähtere Untersuchung dieses Körpers, von welchem nur sehr wenig sich bildet, wird erst dann möglich sein, wenn grössere Mengen von Isovaleriansäure oxydiert worden sind.

Der Rückstand, von welchem die flüchtigen Bestandtheile abdestillirt waren, wurde durch Eindampfen auf dem Wasserbade von der Salpetersäure befreit. Es bleibt ein gelber, stark sauer reagirender Syrup zurück, genau ebenso, wie es bei der Oxydation der Isocapronsäure der Fall war. Zur Reinigung der Säure eignet sich besonders gut das Kalksalz, welches die nämlichen charakteristischen Eigenschaften besitzt, wie der äpfelsaure Kalk und beim Kochen seiner wässrigen Lösung in gleicher Weise als fast unlösliches Salz abgeschieden wird. Man muss daher die Säure mit kohlensaurem Kalk in der Kälte neutralisiren, auch darf man mit dem Abfiltriren von überschüssig zugesetztem kohlensauren Kalk nicht zu lange warten, da sich bei längerem Stehen schon in der Kälte das schwerlösliche Kalksalz zum Theil abscheidet. Sollte das Filtrat noch sauer reagiren, so wird dasselbe durch Hinzufügen von Kalkwasser neutralisiert.

Beim Kochen scheidet sich alsdann das Kalksalz in rein weissem, fein pulverigen Zustand ab. Dasselbe wurde von den gelben Mutterlaugen abfiltrirt und nach dem Auswaschen zur Analyse verwandt.

I. 0.1369 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 170° 0.0182 g H₂O und gaben 0.0878 g CaSO₄;

II. 0.1449 g verloren bei 170° 0.0193 g H₂O und gaben 0.0936 g CaSO₄.

	Berechnet	Gefunden	
	für C ₅ H ₆ O ₅ Ca + 1½aq	I	II
Ca	18.77	18.84	18.99 pCt.
1½H ₂ O	12.70	13.29	13.31 -

Bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet, verliert das Salz 1 Molekül Wasser.

- I. verlor bei 100° 0.0123 g H₂O,
 II. - - - 100° 0.0127 g H₂O.

	Berechnet	Gefunden	
	für 1 Mol. H ₂ O	I	II
H ₂ O	8.8	8.9	8.76 pCt.

Zur Darstellung der freien Säure wurde das Kalksalz mit Salzsäure zersetzt und die Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb eine syrupförmige Masse zurück, welche unter dem Exsiccatore nach kurzer Zeit krystallisierte.

Den Schmelzpunkt der Säure habe ich zu 106° gefunden.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0.2123 g Substanz, bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet, gaben 0.3151 g CO₂ und 0.1064 g H₂O.

Berechnet für C ₅ H ₈ O ₅		Gefunden
C	40.54	40.46 pCt.
H	5.40	5.55 -
O	54.06	- -

Soweit man aus der Art der Entstehung dieser Säure einen Schluss ziehen kann, ist dieselbe identisch mit der von Demarcay¹⁾ aus Acetyllessigäther und Blausäure dargestellten Methyloxybernsteinsäure, welche von Morris²⁾ genauer untersucht wurde. Ein näherer Vergleich der auf beiderlei Art dargestellten Säuren und ihrer Salze muss darüber entscheiden.

Wie bereits angegeben wurde, entsteht noch ein dritter Körper bei der Oxydation der Isovaleriansäure. Es ist dies die von Dessaingues näher untersuchte stickstoffhaltige Säure, welche er für Nitrovaleriansäure oder Nitroangelikasäure hält. Ich habe bisher nur kleine Mengen dieser Säure erhalten. Das Kalksalz derselben war in den gelben Mutterlaugen enthalten, aus denen der methyloxybernsteinsäure Kalk sich durch Kochen abgeschieden hatte. Die freie Säure und das Silbersalz zeigten die von Dessaingues angegebenen Eigenschaften. Das Silbersalz ergab bei der Analyse folgende Zahlen: 0.1732 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0.0735 g Ag.

Berechnet für C ₅ H ₈ NO ₄ Ag		Gefunden
Ag	42.5	42.44 pCt.

Ich hoffe auch diese Säure in hinreichender Menge zu erhalten, um eine genauere Untersuchung derselben ausführen zu können.

III. Oxydation der Isobuttersäure.

Würde die Isobuttersäure bei der Oxydation mit Salpetersäure sich ebenso verhalten, wie die ihr homologen Säuren, so müsste man dadurch zu der von Schmöger³⁾ entdeckten und neuerdings von Böttinger⁴⁾ aus der Brenztraubensäure dargestellten Isoäpfelsäure gelangen. Dieses ist jedoch nicht der Fall.

40 g Isobuttersäure wurden in gleicher Weise wie die Isocapronsäure und Isovaleriansäure oxydiert. Nach dem Verdunsten der Salpetersäure blieb nur ein äusserst geringer Rückstand, welcher zur näheren Untersuchung nicht hinreichte. Bei Anwendung von stark verdünnter und höchst concentrirter Salpetersäure wurden gleichfalls negative Resultate erhalten.

¹⁾ Compt. rend. 82, 1887.

²⁾ Chem. Soc. J. 1880, S. 6.

³⁾ Journ. pr. Chem. 14, 77; 19, 168.

⁴⁾ Diese Berichte XIV, 148.

Ich habe bei der Oxydation der Isocapronsäure schon erwähnt, dass nur eine der beiden Methylgruppen, welche an dem tertiären Kohlenstoffatom des Isopropylrestes stehen, in Carboxyl verwandelt werden konnte; die zweite aber selbst bei längerem Kochen mit rauchender Salpetersäure nicht in gleicher Weise oxydiert wurde. Für die Isobuttersäure tritt nun der Fall ein, dass an dem tertiären Kohlenstoffatom eine Carboxylgruppe schon vorhanden ist.

Es scheint demnach, dass solche Säuren, welche zwei Carboxylgruppen an demselben Kohlenstoffatom enthalten, durch direkte Oxydation vermittelst Salpetersäure nicht gebildet werden, oder diesem Oxydationsmittel gegenüber so unbeständig sind, dass sie sich nach ihrer Entstehung augenblicklich weiter zersetzen.

Die normalen constituirten Fettsäuren, welche mit den vorerwähnten isomer sind, zeigen sich in ihrem Verhalten zu Salpetersäure von diesen vollständig verschieden. Nach den Angaben von Erlenmeyer, Sigel und Belli¹⁾ wird die Gährungscapronsäure in Essigsäure und Bernsteinsäure gespalten. Die gleichen Produkte entstehen aus der normalen Buttersäure. Die normale Valeriansäure ist in dieser Richtung noch nicht erforscht worden.

Bei Oxydation der von mir untersuchten Säuren bildet sich keine Spur von Bernsteinsäure; unter den nicht flüchtigen Produkten konnten nur solche zweibasische Säuren nachgewiesen werden, welche eine gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten, wie die ursprünglichen Fettsäuren.

Ich bin damit beschäftigt, die nächst höheren Homologe der Isocapronsäure, welche ich aus Amyljodid und Natriumacetyllessigäther dargestellt habe, mit oxydirenden Agentien zu behandeln; auch werde ich versuchen andere Körper, welche Isopropyl und homologe Gruppen enthalten, durch Salpetersäure in die entsprechenden Oxysäuren zu verwandeln.

Strassburg, 26. Juli 1881.

**331. E. Schulze und J. Barbieri: Ueber das Vorkommen von Phenylamidopropionsäure unter den Zersetzungspprodukten der Eiweissstoffe.
(Eingegangen am 28. Juli.)**

In einer früheren Mittheilung²⁾ haben wir erwähnt, dass in den etiolirten Keimlingen von Lupinus *lutens*, welche bekanntlich außerordentlich reich an Asparagin sind, neben dem letzteren in geringer

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 180, 207.

²⁾ Diese Berichte XII, S. 1924. Wir haben dort die jetzt als Phenylamidopropionsäure bezeichnete Substanz schon flüchtig erwähnt, hatten aber damals nur ein noch unreines Präparat derselben unter Händen.