

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 eingeeengte Lösung grosse, farblose, stark lichtbrechende Krystalle einer Kupferverbindung aus, welche der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs widersteht. Ich bin geneigt, derselben

NH  
||  
C---S---Cu---Cl  
|  
NH<sub>2</sub>

die Formel zu ertheilen, für welche ich die Beweise

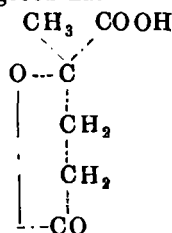
beizubringen freilich für jetzt nicht im Stande bin. Die Lösung dieses Salzes giebt mit Kupferchlorid wieder den ursprünglichen krystallinischen Niederschlag, der somit als eine Doppelverbindung beider anzusehen ist.

### 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 Abhandlung<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, dass das Lacton der Isocaproensäure 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 Rückflusskühler gekocht — jedoch ohne Erfolg, — die einbasische Säure wurde unverändert wieder erhalten.

Das Lacton der Isocaproensäure wird nach einer früheren Mittheilung<sup>2)</sup> durch Oxydation der Isocaproensäure mit übermangansaurem Kali gebildet.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 208, 62.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 748; vgl. Ann. Chem. Pharm. 208, 59.

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

Diese Annahme hat sich nun vollkommen bestätigt.

### I. Oxydation der Isocaprinsäure.

Isocaprinsäure vom Schmelzp.  $200^{\circ}$ , aus Gährungsamylalkohol 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 14tägigem Kochen (täglich 9 Stunden) schied sich beim Erkalten auf der Oberfläche der Salpetersäure keine unveränderte Isocaprinsäure 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 Isocaprinsäure zu verflüchtigen. In der Schale blieb eine beträchtliche Menge einer Säure als dicker, schwach gelb gefärbter Syrup zurück.

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

0.1676 g des lufttrockenen Salzes verloren bei  $170^{\circ}$  0.0641 g  $H_2O$  und gaben 0.0704 g  $CaSO_4$ .

	Berechnet	Gefunden
für $C_6H_8O_5Ca + 7H_2O$		
Ca	12.27	12.35 pCt.
$7H_2O$	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 krystallisiren, sobald ein Krystall der aus dem Lacton erhaltenen Säure hinzugefügt wurde. Der Schmelzpunkt der Krystalle wurde gleichfalls bei  $68^{\circ}$  gefunden.

Wie a. a. O. mitgetheilt wurde, bildet diese Säure zwei Reihen von Salzen, je nachdem man mit kohlen-sauren Alkalien in der Wärme oder in der Kälte neutralisirt. Es ist mir nunmehr gelungen auch das einbasische, in Wasser leicht lösliche Silbersalz der Lactonsäure in reinem Zustande zu erhalten. Da die Säure durch kohlen-saures Silber in der Kälte nicht vollständig neutralisirt 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 Isocaprinsäure durch Salpetersäure oxydirt werden. Ich habe zunächst die niederen Homologen der Isocaprinsäure 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 Dessaignes ausgeführt worden <sup>1)</sup>. 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 Dessaignes 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  $\beta$ -Oxyisovaleriansäure zur  $\gamma$ -Oxyisocaprinsäure, und geht nicht in eine einbasische Lactonsäure über, wenn man sie aus ihren Salzen abscheidet.

Isovaleriansäure vom Schmelzp.  $175^{\circ}$  wurde ebenso mit Salpetersäure oxydirt, wie für die Isocaprinsäure angegeben wurde. Nach 14tägigem 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 Dessaignes Erwähnung thut. Wird das Destillat mit kohlen saurem

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 79, 374.

Natron neutralisirt 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 nähere Untersuchung dieses Körpers, von welchem nur sehr wenig sich bildet, wird erst dann möglich sein, wenn grössere Mengen von Isovaleriansäure oxydirt 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 Isocaproensäure 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 kohlen sauren 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 neutralisirt.

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  $170^{\circ}$  0.0182 g  $\text{H}_2\text{O}$  und gaben 0.0878 g  $\text{CaSO}_4$ ;

II. 0.1449 g verloren bei  $170^{\circ}$  0.0193 g  $\text{H}_2\text{O}$  und gaben 0.0936 g  $\text{CaSO}_4$ .

Berechnet		Gefunden	
für $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_5\text{Ca} + \frac{1}{2}\text{aq}$		I	II
Ca	18.77	18.84	18.99 pCt.
$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	12.70	13.29	13.31 -

Bei  $100^{\circ}$  bis zum constanten Gewicht getrocknet, verliert das Salz 1 Molekül Wasser.

I. verlor bei  $100^{\circ}$  0.0123 g  $\text{H}_2\text{O}$ ,

II. - -  $100^{\circ}$  0.0127 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet		Gefunden	
für 1 Mol. $\text{H}_2\text{O}$		I	II
$\text{H}_2\text{O}$	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 Exsiccator nach kurzer Zeit krystallisirte.

Den Schmelzpunkt der Säure habe ich zu  $106^{\circ}$  gefunden.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0.2123 g Substanz, bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet, gaben 0.3151 g CO<sub>2</sub> und 0.1064 g H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>5</sub>	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 Demarcay<sup>1)</sup> aus Acetylessigäther und Blausäure dargestellten Methyloxybernsteinsäure, welche von Morris<sup>2)</sup> 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 Dessaignes 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 Dessaignes 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 <sub>5</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>4</sub> 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 Schmöger<sup>3)</sup> entdeckten und neuerdings von Böttinger<sup>4)</sup> aus der Brenztraubensäure dargestellten Isoäpfelsäure gelangen. Dieses ist jedoch nicht der Fall.

40 g Isobuttersäure wurden in gleicher Weise wie die Isocaproensäure und Isovaleriansäure oxydirt. 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.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 82, 1337.

<sup>2)</sup> Chem. Soc. J. 1880, S. 6.

<sup>3)</sup> Journ. pr. Chem. 14, 77; 19, 168.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XIV, 148.

Ich habe bei der Oxydation der Isocaprönsäure 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 oxydirt 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 vermittelt Salpetersäure nicht gebildet werden, oder diesem Oxydationsmittel gegenüber so unbeständig sind, dass sie sich nach ihrer Entstehung augenblicklich weiter zersetzen.

Die normal 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 Belli<sup>1)</sup> wird die Gährungsapronsäure 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 Isocaprönsäure, welche ich aus Amyljodid und Natriumacetylessigäther dargestellt habe, mit oxydirenden Agentien zu behandeln; auch werde ich versuchen andere Körper, welche Isopropyl und homologe Gruppen enthalten, durch Salpetersäure in die entsprechenden Oxsäuren zu verwandeln.

Strassburg, 26. Juli 1881.

### 331. E. Schulze und J. Barbieri: Ueber das Vorkommen von Phenylamidopropionsäure unter den Zersetzungsprodukten der Eiweissstoffe.

(Eingegangen am 28. Juli.)

In einer früheren Mittheilung<sup>2)</sup> haben wir erwähnt, dass in den etiolirten Keimlingen von *Lupinus luteus*, welche bekanntlich ausserordentlich reich an Asparagin sind, neben dem letzteren in geringer

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 180, 207.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XII, 8. 1924. Wir haben dort die jetzt als Phenylamidopropionsäure bezeichnete Substanz schon flüchtig erwähnt, hatten aber damals nur ein noch unreines Präparat derselben unter Händen.