

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 Belli¹⁾ 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 Mittheilung²⁾ haben wir erwähnt, dass in den etiolirten Keimlingen von *Lupinus luteus*, welche bekanntlich ausserordentlich reich an Asparagin sind, neben dem letzteren in geringer

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 180, 207.

²⁾ 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.

Menge auch Leucin und ähnliche Amidosäuren vorkommen. Unter denselben fand sich ein Körper vor, der als Phenylamidopropionsäure zu bezeichnen ist.

Die Darstellung desselben geschah in folgender Weise: Die getrockneten Keimlinge¹⁾ wurden zerrieben und mit Weingeist (von ca. 90 Volumen pCt.) ausgekocht, der Extrakt eingedunstet, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, die Lösung mit Bleiessig versetzt, das vom Bleiniederschlage ablaufende Filtrat mittelst Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und auf ein geringes Volumen eingedunstet. Nach einigem Stehen schied sich in krümligen Massen eine Substanz aus, welche in ihrem Aeusseren dem unreinen Leucin glich, gemengt mit etwas Asparagin. Dieselbe wurde in ammoniakhaltigem Weingeist aufgelöst (wobei Asparagin zurückbleibt), die Lösung verdunstet, der Rückstand noch ein- oder zweimal aus dem eben genannten Lösungsmittel umkrystallisirt. Das so gewonnene Produkt bildete eine weisse, krystallinische Masse, welche ein Gemenge verschiedener Amidosäuren ist.

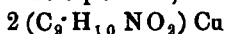
Die wässrige Lösung dieser Substanz wurde in der Hitze mit Kupferoxydhydrat gesättigt. Es erfolgte schon in der Wärme eine Ausscheidung, welche im Wesentlichen aus der Kupferverbindung der oben genannten Amidosäure bestand. Dieselbe wurde abfiltrirt, mit heissem Wasser gewaschen und sodann mittelst Schwefelwasserstoff zerlegt, die Lösung zur Reinigung der Amidosäure wieder mit Kupferoxydhydrat gesättigt, das niederfallende Kupfersalz abfiltrirt, wieder mit Schwefelwasserstoff zerlegt, die Lösung zur Krystallisation eingedunstet, das Produkt durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt.

Die so erhaltene Amidosäure schied sich aus concentrirten, noch warmen, wässrigen Lösungen in glänzenden, durchsichtigen Blättern aus, welche kein Krystallwasser enthalten. Aus weniger concentrirten Lösungen krystallisirt sie in der Regel mit Krystallwasser in sehr feinen, weissen, zu Gruppen vereinigten Nadeln. In kaltem Wasser lösen sich die Krystalle ziemlich schwer, leichter in heissem Wasser, wenig in Weingeist (in unreinem Zustande lösen sie sich aber in dem zuletzt genannten Lösungsmittel weit reichlicher auf). Mit Millon'schem Reagens giebt die Lösung keine Färbung. Die Elementaranalyse ergab Zahlen, welche der Formel $C_9H_{11}NO_2$ entsprechen:

Gefunden im Mittel:		Die Formel $C_9H_{11}NO_2$ verlangt:
C	65.00	65.45 pCt.
H	7.06	6.67 -
N	8.66	8.45 -
O	—	19.43 -

¹⁾ Dieselben waren in Flusssand bei Lichtabschluss erzogen. Am besten ist es, die Cotyledonen zu entfernen und nur die übrigen Theile für die Darstellung zu verwenden, da diese letzteren am reichsten an den Amidosäuren sind.

Wenn man die heisse wässrige Lösung der Amidosäure mit Kupferoxydhydrat sättigt, so scheidet sich schon in der Wärme in blassblauen Krystallschuppen eine Kupferverbindung aus, welche selbst durch kochendes Wasser nicht wieder in Lösung zu bringen ist; eine gleiche Ausscheidung erfolgt, wenn man zur heissen Lösung Kupferacetat zusetzt. Die Analyse der in letzterer Weise dargestellten Verbindung ergab 16.6 pCt. Cu, während die Formel

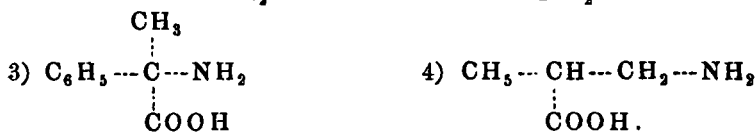
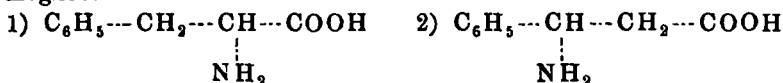


16.2 pCt. Cu verlangt. Mit Salzsäure giebt unsere Säure eine in luftbeständigen Prismen krystallisirende Verbindung, deren Salzsäuregehalt der Formel $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$, HCl entspricht:

	Versuch	Theorie
HCl	18.2	18.1 pCt.

Die für die Elementarzusammensetzung der im Vorigen beschriebenen Amidosäure gefundenen Zahlen liessen vermuthen, dass dieselbe einen aromatischen Kern enthalten müsse; die Richtigkeit dieser Vermuthung war leicht zu erweisen. Als wir die Säure der Oxydation mittelst Kaliumbichromat und Schwefelsäure unterwarfen, erhielten wir eine in Blättern und Nadeln krystallisirende, sublimirbare, auch mit den Wasserdämpfen flüchtige Substanz, welche in ihrem Aussehen, ihren Löslichkeitsverhältnissen, ihrem Schmelzpunkt (121°), sowie im Geruch der Dämpfe mit Benzoësäure übereinstimmte.

Unsere Amidosäure ist demnach als eine Phenylamidopropionsäure anzusehen, und es sind für dieselbe die folgenden Formeln möglich:



Mit der von E. Posen¹⁾ aus Bromhydrozimmtsäure und Ammoniak dargestellten Phenylamidopropionsäure (Amidohydrozimmtsäure), für welche der Entdecker die durch Formel 1 angedeutete Constitution annimmt, ist unsere Säure offenbar nicht identisch (denn die erstere ist nach Posen's Angaben leicht in Alkohol löslich und schmilzt bei $120 - 121^\circ$), auch nicht mit der von Fittig und Wurster²⁾ dargestellten Amidohydratropasäure (Schmelzp. 169.5°).

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 195, 143.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 196, 158.

Sie zeigt Aehnlichkeit mit der von F. Tiemann ¹⁾ aus Benzaldehyd-cyanhydrin und Ammoniak erhaltenen Phenylamidoessigsäure und könnte demnach recht wohl ein Homologes dieser letzteren sein.

Ueber das Verhalten unserer Amidosäure ist noch folgendes zu bemerken: Im engen Glasröhrchen erhitzt ²⁾ schmilzt sie bei ca. 250° unter Zersetzung und liefert, unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasser, folgende Produkte: a) einen leicht flüchtigen Körper von eigenthümlichem Geruch, welcher im oberen Theile des Röhrchens in öligen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden, Tropfen sich absetzt; b) einen gelben Rückstand, welcher beim Erkalten krystallinisch wird, bei starker Steigerung der Temperatur anscheinend unzersetzt sublimirt.

Die unter a) aufgeführte Substanz erwies sich bei näherer Untersuchung als das Carbonat einer Base, welche die Zusammensetzung $C_8H_{11}N$ besitzt. In Salzsäure löste sich diese Substanz unter Aufbrausen; beim Verdunsten der Flüssigkeit blieb das salzsaure Salz in schönen Krystallblättern zurück. Die Lösung desselben gab mit Platinchlorid einen hellgelben Niederschlag, welcher in viel heissem Wasser sich löste und beim Erkalten in Blättchen krystallisirte. Die bei der Analyse dieses Platindoppelsalzes erhaltenen Zahlen entsprechen der Formel $2(C_8H_{11}N, HCl), PtCl_4$:

	Versuch	Theorie
C	29.30	29.47 pCt.
H	3.84	3.68 -
N	4.01	4.30 -
Pt	29.80 (Mittel)	29.86 -
Cl	—	32.69 -

Bei der Oxydation mittelst Schwefelsäure und Kaliumbichromat lieferte diese Base Benzoësäure. Sie muss demnach entweder $C_6H_5---CH_2---CH_2---NH_2$ (also ein Homologes des Benzylamins) oder $C_6H_5---CH(NH_2)---CH_3$ sein. A. Bernthsen ³⁾ hat vor einigen Jahren durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Cyanbenzyl ein Amin dargestellt, welchem er die erstere Formel und den Namen Phenyläthylamin beilegt; dieser Körper besitzt nach den vom Entdecker gemachten Angaben so ziemlich die gleichen Eigenschaften, wie unsere Base; nur soll sein Platindoppelsalz sich in Weingeist leichter lösen als in Wasser, während für das Platindoppelsalz unserer Säure das Entgegengesetzte gilt.

Bei der Destillation mit Kalk lieferte unsere Amidosäure ein öliges Produkt, welches ein krystallinisches salzsaures Salz und ein

¹⁾ Diese Berichte XIII, S. 381.

²⁾ Erhitzt man vorsichtig in einem weiten Röhrchen, so scheint ein geringer Theil der Säure unzersetzt zu sublimiren.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 184, 290.

Platindoppelsalz mit 30.0 pCt. Pt lieferte; bei der Oxydation mit Schwefelsäure und Kaliumchromat gab es Benzoësäure. Es ist sehr wahrscheinlich, dass dieses Produkt identisch mit der flüchtigen Base ist, deren Carbonat als krystallinisches Destillationsprodukt erhalten wird, wenn man unsere Amidosäure ohne Zusatz bis zur Zersetzung erhitzt.

Der Rückstand, welcher in letzterem Falle bleibt, ist fast unlöslich in Wasser und in Kalilauge; dagegen löst er sich, wenn auch nur schwierig, in kochendem Weingeist. Beim Erkalten scheiden sich aus dieser Lösung dünne Nadeln aus, welche nach dem Abfiltriren und Trocknen eine weisse, verfilzte Masse bilden. Sie schmelzen und sublimiren bei Steigerung der Temperatur anscheinend unzersetzt. Ueber ihre Zusammensetzung werden wir später Mittheilung machen.

Aus den ungekeimten Lupinensamen vermochten wir, bei Verarbeitung von fast 1 kg lufttrockner Samen, keine Phenylamidopropionsäure zu gewinnen; dieser Körper bildet sich also, ebenso wie das Asparagin, erst während der Keimung. Ueber die Art seiner Entstehung lässt sich zwar etwas absolut Sicheres nicht aussagen, es ist aber das Wahrscheinlichste, dass er beim Zerfall von Eiweiss entsteht. Denn wir wissen, dass während der bei Lichtabschluss stattfindenden Keimung ein beträchtlicher Theil von den Eiweissstoffen der Samen zersetzt wird; das Asparagin, welches in Lupinenkeimlingen in so bedeutender Quantität auftritt, kann nur aus Eiweissstoffen entstanden sein; denn nicht eiweissartige Stickstoffverbindungen finden sich in den ungekeimten Lupinensamen nur in so geringer Menge vor, dass sie nicht entfernt hinreichen, um die im Asparagin sich vorfindende Stickstoffmenge zu liefern ¹⁾; die Annahme, dass auch die neben Asparagin sich vorfindenden Amidosäuren dem Zerfall von Eiweiss entstammen, dürfte also wohl eine sehr wahrscheinliche sein.

Das Vorkommen von Phenylamidopropionsäure in Pflanzentheilen, welche reich an Eiweisszersetzungsprodukten sind, erhöht die Wahrscheinlichkeit der von Tiemann ²⁾ ausgesprochenen Vermuthung, dass in dem Amidosäurengemenge, welches man bei Zersetzung von Eiweissstoffen durch Säuren oder Alkalien erhält, auch Monosubstitutionsprodukte des Benzols vorkommen. Wir können einige Thatfachen mittheilen, welche wohl als direkte Beweise für die Richtigkeit dieser Vermuthung anzusehen sind. Als wir die aus

¹⁾ Man vergl. in Betreff dieses Punktes unsere Mittheilungen in den landw. Jahrb. (herausgegeben von Thiel und Nathasius) 1880, S. 689—748.

²⁾ Diese Berichte XIII, S. 385.

Kürbissamen abgeschiedene globulinartige Eiweisssubstanz nach der Methode von Hlasiwetz und Habermann mit Salzsäure und Zinnchlorür zersetzen und das dabei erhaltene Amidosäurengemenge durch fraktionirte Krystallisation u. s. w. so gut wie möglich in seine Bestandtheile zu zerlegen suchten, erhielten wir neben Asparaginsäure, Glutaminsäure, Tyrosin und Leucin in geringer Menge ein Produkt, welches äusserlich zwar dem Leucin so ziemlich gleich, aber in seinem Verhalten eine gewisse Aehnlichkeit mit unserer Phenylamidopropionsäure zeigte; beim Erhitzen im Glasröhrchen bildete sich im oberen Theile des Röhrchens ein Anflug von öligen Tropfen; es blieb ein gelber, geschmolzener Rückstand, der bei starker Steigerung der Temperatur grösstentheils sublimirte; im mittleren Theile des Röhrchens aber setzte sich ein weisses, wolliges Sublimat an, welches darauf hindeutete, dass auch Leucin beigemischt war.

Als wir diese Substanz der Oxydation mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat unterwarfen, krystallisirte aus der Zersetzungsflüssigkeit ein Produkt aus, welches durch sein Aussehen, seinen Schmelzpunkt (121°) und sein sonstiges Verhalten sich als Benzoëssäure zu erkennen gab. Das Auftreten dieser Säure muss aber als ein Beweis dafür angesehen werden, dass in dem Amidosäurengemenge auch Monosubstitutionsprodukte des Benzols enthalten waren.

Als wir eine Probe des besprochenen Produktes der Elementaranalyse unterwarfen, erhielten wir folgende Zahlen:

C	58.4 pCt.
H	8.3 -

Der Kohlenstoffgehalt war also höher, der Wasserstoffgehalt niedriger, als beim Leucin. Dieses Resultat würde in Uebereinstimmung mit der Annahme stehen, dass hier ein Gemenge von Leucin mit Amidophenylpropionsäure oder Homologen derselben vorlag ¹⁾. Die Quantität, in der wir das fragliche Produkt zur Verfügung hatten, war zu gering, als dass wir versuchen konnten, aus demselben durch fraktionirte Krystallisation oder dergl. reine Substanzen zu gewinnen; wir hoffen aber nach Beschaffung grösserer Materialmengen dieses Ziel erreichen zu können.

Unsere Beobachtungen stehen im Einklang mit der schon vor langer Zeit von Guckelberger ²⁾ nachgewiesenen Thatsache, dass bei der Oxydation der Eiweissstoffe neben anderen Produkten auch Benzoëssäure erhalten wird. Ferner finden sich Beziehungen zwischen unseren Beobachtungen und einigen von Schützenberger

¹⁾ Es würde z. B. ein Gemenge von 40 Th. Phenylamidopropionsäure und 60 Th. Leucin 59.2 pCt. C und 8.6 pCt. H enthalten, also in der Elementarzusammensetzung mit dem analysirten Produkt fast übereinstimmen.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 64, 39.

gemachten Angaben. Unter den Zersetzungsprodukten des Albumins fand der genannte Forscher ¹⁾ eine Substanz auf, welcher er den Namen Tyroleucin und die Formel $C_7H_{11}NO_2$ gegeben hat. Dieselbe liefert nach seinen Versuchen beim Erhitzen auf ca. 250° unter Abspaltung von Wasser und Kohlensäure einen gelben, geschmolzenen Rückstand, ein weisses aus Amidovaleriansäure bestehendes Sublimat und das Carbonat einer flüchtigen Base, welche nach der Formel $C_9H_{11}N$ zusammengesetzt ist und ein krystallinisches Platindoppelsalz liefert. Diese Produkte stimmen, mit Ausschluss der Amidovaleriansäure, mit denjenigen überein, welche unsere Phenylamidopropionsäure lieferte. Schützenberger ²⁾ hat nun die Vermuthung ausgesprochen, dass sein Tyroleucin eine Verbindung von Amidovaleriansäure mit einem nach der Formel $C_9H_{11}NO_2$ zusammengesetzten Körper sei; dass diese Vermuthung richtig ³⁾ und dass der zuletzt genannte Körper mit unserer Phenylamidopropionsäure identisch ist, muss wohl als sehr wahrscheinlich bezeichnet werden. Daraus würde aber folgen, dass die genannte Amidosäure sich auch unter den Produkten findet, welche man bei der Zersetzung von Albumin mittelst Barytwasser erhält.

Zürich, den 25. Juli 1881.

Agrikulturchem. Laboratorium des Polytechnikums.

332. P. Jacobson: Beitrag zur Kenntniss der Constitution des β -Naphtochinons.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

In einer, in diesen Berichten (XIV, 803) mitgetheilten Untersuchung hatte ich versucht, vom β -Acetnaphtalid ⁴⁾ auf demselben Wege zum β -Naphtochinon zu gelangen, den Liebermann und

¹⁾ Compt. rend. Bd. 84, S. 124 (im Auszug Chem. Centralbl. 1877, S. 181 und diese Berichte X, S. 235), ferner auch Ann. de Chim. et de Phys. 1879, Bd. 16, S. 348 bis 348.

²⁾ Ann. de Chim. et de Phys. Bd. 16, S. 347.

³⁾ Doch ist es vielleicht eine discutirbare Frage, ob nicht etwa das Tyroleucin, statt einer Verbindung, nur ein Gemenge der oben genannten Körper ist.

⁴⁾ Bei der Darstellung des β -Acetnaphtalid durch 12stündiges Kochen von 2 Theilen Naphtylamin mit 3 Theilen Eisessig wurde stets in nicht unbedeutlicher Menge (ca. 10 pCt. des angewandten Naphtylamins) ein Nebenprodukt erhalten, welches sich durch seine Schwerlöslichkeit in Alkohol von dem Acetnaphtalid leicht trennen liess. Dasselbe stimmte in seinen Löslichkeitsverhältnissen, dem Aussehen und dem Schmelzpunkt (170—171°) vollkommen mit der Beschreibung überein, die Merz und Weith (diese Berichte XIV, 1301) von dem β -Dinaphtylamin geben; als solches erwies es sich auch bei der Stickstoffbestimmung, die 4.99 pCt. ergab (ber. 5.20 pCt.). Das Auftreten des Dinaphtylamins ist nicht einem Gehalt des angewandten Naphtylamins an secundärer Base zuzuschreiben, da sich dasselbe, einer