

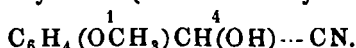
schen den Eigenschaften der von uns untersuchten tertiären Amidosäure und den damit isomeren, unter dem Namen Leucine bekannten Verbindungen, welche wahrscheinlich sämtlich secundäre Amidosäuren sind, ist allerdings kein sehr prägnanter; die grössere Löslichkeit der tertiären Amidosäure in Wasser, sowie die dunkler blaue Farbe einer wässerigen Lösung ihres Kupfersalzes sind hierbei zu erwähnen.

382. Ferd. Tiemann und K. Köhler: Ueber die aus dem Anisaldehyd und dem Acetophenon darstellbaren Amidosäuren.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCLXIV; vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

Um die Reaction des Ammoniaks auf die Cyanhydrine von Aldehyden und Ketonen weiter auf ihre Allgemeinheit zu prüfen, haben wir dieselbe auf die Cyanhydrine des Anisaldehyds und eines aromatischen Ketones, des Acetophenons, angewandt.

Anisaldehydcyanhydrin (Paramethoxymandelsäurenitril),

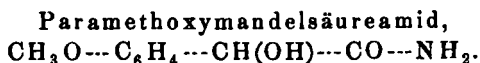


Das aus reinem, bei 248° siedenden Anisaldehyd durch Digestion mit 28procentiger Blausäure bereitete Anisaldehydcyanhydrin bildet im rohen Zustande ein gelbes, bei niederer Temperatur allmählich erstarrendes Oel. Die ausgeschiedenen Krystalle sind durch Abpressen zwischen Fliesspapier von dem anhaftenden Oele zu befreien. Sie bestehen aus reinem Anisaldehydcyanhydrin, welches, wie schon Erlenmeyer und Schäuffelen¹⁾ beobachtet haben, bei 63° schmilzt. Man erhält von dieser Verbindung die besten Ausbeuten, wenn man beim Digeriren des in einer verschlossenen Flasche befindlichen Gemisches aus Anisaldehyd und wässriger Blausäure schliesslich einige Stunden eine Temperatur von 120—125° innehält.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch			
			I	II	III	IV
C ₉	108	66.26	65.70	66.19	—	—
H ₉	9	5.52	6.21	5.59	—	—
N	14	8.59	—	—	8.58	9.2
O ₂	32	19.63	—	—	—	—
	163	100.00.				

¹⁾ Sitzungsberichte der k. b. Akademie der Wissenschaften 1877, 274.



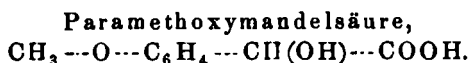
Das Anisaldehydcyanhydrin ist eine sehr leicht zersetzliche Verbindung und wird von rauchender Salzsäure selbst bei niedriger Temperatur theilweise in ein braunes Harz umgewandelt. Lässt man, ohne dieses zu beachten, das Cyanhydrin mit der rauchenden Salzsäure etwa zwölf Stunden in Berührung, so beginnt eine weisse, krystallinische Substanz sich aus der Flüssigkeit abzuscheiden. Dieselbe kann durch Aether, welcher das Harz aufnimmt, die weisse Materie aber ungelöst zurücklässt, ohne Schwierigkeit isolirt werden.

Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man daraus eine stickstoffhaltige, in kleinen Blättchen krystallisirende Verbindung, welche constant bei 159° schmilzt und nach ihrer Bildungsweise und der damit angestellten Elementaranalyse das Amid der Paramethoxymandelsäure ist.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C_9	108	59.66	59.24
H_{11}	11	6.08	6.54
N	14	7.74	—
O_3	48	26.52	—
	181	100.00.	

Wir haben stets nur sehr geringe Ausbeuten an dieser Substanz erhalten und uns begnügt, darin qualitativ den Stickstoff nachzuweisen. Das in Aether lösliche Harz enthält kleine Mengen von Paramethoxymandelsäure, welche in der weiter unten beschriebenen Weise isolirt werden können.



Um diese Säure zu gewinnen, haben wir direct das rohe Anisaldehydcyanhydrin verseift. Man löst dasselbe zu dem Ende in soviel Alkohol, dass auf Zusatz von etwa der achtfachen Menge mit dem gleichen Volum Wasser verdünnter Salzsäure von 1.10 Vol.-Gew. keine Trübung eintritt und kocht die alkoholische Flüssigkeit etwa sechs Stunden am Rückflusskühler, indem man von Zeit zu Zeit neue Mengen von Salzsäure hinzufügt. Man destillirt darauf einen Theil der Flüssigkeit ab, wobei Alkohol, Salzsäure und zurückgebildeter Anisaldehyd in das Destillat übergehen. Der Anisaldehyd fällt auf Zusatz von Wasser aus und kann so wiedergewonnen werden. Die Flüssigkeit, aus welcher der Alkohol verjagt ist, wird von dem ausgeschiedenen Harze abfiltrirt und nach Zusatz von Wasser durch Verdampfen von einem Theile der Salzsäure befreit. Man darf das Eindampfen nicht

zu weit treiben, da sonst die gebildete Oxyssäure zersetzt wird. Man entzieht dieselbe der sauren Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Aether. Bei dem Verdunsten desselben bleibt ein schwerflüssiges, braunes Oel zurück, welches noch kleine Mengen von Anisaldehyd enthält und daher nicht zur Krystallisation gebracht werden kann. Um die Verunreinigungen abzutrennen, haben wir das braune Oel von Neuem in Aether aufgenommen und die ätherische Lösung mit einer verdünnten Sodalösung geschüttelt. Um Spuren von Anisaldehyd zu entfernen, welche auch in diese Lösung übergehen, wird dieselbe zweckmässig wiederholt mit reinem Aether geschüttelt. Säuert man danach die Sodalösung an, so entsteht, wenn darin grössere Mengen der Paramethoxymandelsäure zugegen sind, eine milchige Trübung. Die in der angegebenen Weise gereinigte Säure wird der mit Salzsäure versetzten Sodalösung am besten durch Aether entzogen. Bei dem Verdunsten desselben erhält man sie in eisartigen Gebilden, in welchen deutlich kleine Nadeln zu erkennen sind. Die Paramethoxymandelsäure ist leicht löslich in heissem und etwas weniger löslich in kaltem Wasser. Auch von Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol wird sie ohne Schwierigkeit aufgenommen. Sie konnte jedoch aus keinem dieser Lösungsmittel besser krystallisirt erhalten werden, als aus Aether.

Die reine Verbindung schmilzt bei 93° und geht bereits bei längerem Liegen an der Luft, wie es scheint unter Abspaltung von Wasser, in ein braunes Harz über.

Elementaranalyse der Paramethoxymandelsäure:

	Theorie		Versuch	
			I	II
C ₉	108	59.34	59.86	59.23
H ₁₀	10	5.49	6.02	5.65
O ₄	64	35.17	—	—
	182	100.00.		

Salze der Paramethoxymandelsäure.

Aus einer mit Ammoniak genau neutralisirten, wässrigen Lösung der Säure wird durch Silbernitrat ein weisses, amorphes Silbersalz gefällt, welches sich beim Trocknen rasch bräunt, ohne aber eine tiefgreifende Zersetzung zu erleiden.

Silberbestimmung in dem obigen Silbersalz:

Berechnet für	AgC ₉ H ₉ O ₄	Gefunden
Ag	37.37	37.09 pCt.

Das auf analoge Weise dargestellte Kupfersalz wird als amorpher, grüner Niederschlag erhalten.

Kupferbestimmung in diesem Salze:

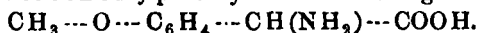
Berechnet für	Cu(C ₉ H ₉ O ₄) ₂	Gefunden
Cu	14.92	14.84 pCt.

Das durch Neutralisiren einer wässrigen Lösung der Säure mit Bariumcarbonat dargestellte Bariumsalz wird bei vorsichtigem Eindampfen der Lösung in krystallinischen Krusten gewonnen.

Die Paramethoxymandelsäure haben auf gleichem Wege bereits Erlenmeyer und Schäuffelen¹⁾ dargestellt, aber nur im unreinen Zustande untersucht.

Die Ausbeuten an dieser Verbindung sind, selbst wenn man von reinem Anisaldehydcyanhydrin ausgeht, nur geringe; wir haben gewöhnlich nur etwa 10 pCt. von der theoretischen Ausbeute erhalten.

Paramethoxyphenylamidoessigsäure,



Weit besser als das Anisaldehydcyanhydrin lässt sich das demselben entsprechende Paramethoxyphenylamidoessigsäurenitril verseifen, welches man aus ersterem durch achtstündige Digestion mit der äquivalenten Menge alkoholischen Ammoniaks bei 60—80° in Gestalt eines gelben Oeles gewinnt. Wir haben es zweckmässig gefunden, auch das Amidonitril in schwach alkoholischer Lösung genau nach der für die Darstellung der Paramethoxymandelsäure gegebenen Vorschrift zu verseifen. Die gebildete Amidosäure wird aus der von Alkohol befreiten salzsauren Lösung durch Neutralisiren mit Ammoniak gefällt und durch Aufnehmen in Ammoniak, Kochen der ammoniakalischen Lösung mit Thierkohle und Wiederfällen mit Essigsäure und Alkohol im reinen Zustande gewonnen. Sie löst sich schwer in kaltem Wasser, etwas leichter in siedendem Wasser und scheidet sich aus diesem Lösungsmittel auf Zusatz von Alkohol in feinen, weissen Nadeln ab, welche um 225° sublimiren ohne zu schmelzen. In dieser Beziehung stimmt die von uns untersuchte Verbindung nicht mit einer gleichzusammengesetzten Säure überein, welche von Erlenmeyer und Schäuffelen²⁾ auf dem früher angegebenen Wege aus dem Hydramid des Anisaldehyds dargestellt worden ist und von welcher die genannten Forscher angeben, dass sie bei etwa 153° schmelze und sich bei stärkerem Erhitzen unter Ausstossung eines an Anisaldehyd erinnernden Geruches zersetze. In Alkohol und Aether ist die Verbindung nahezu unlöslich.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
	I	II	I	II	III
C ₉	108	59.66	59.56	59.80	—
H ₁₁	11	6.08	6.54	6.44	—
N	14	7.74	—	—	7.91
O ₃	48	26.52	—	—	—
	181	100.00.			

¹⁾ loc. cit.

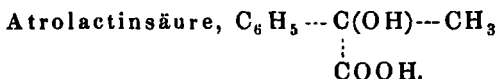
²⁾ loc. cit.

Das salzsaure Salz der obigen Amidosäure wird beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung in büschelförmig gruppierten Nadeln erhalten.

Aus der wässrigen Lösung der Säure scheidet sich auf Zusatz von Kupfersulfat und wenig Ammoniak ein hellblaufärbtes, amorphes Kupfersalz, $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_3)_2$, ab.

Kupferbestimmung in demselben:

	Berechnet	Gefunden
Cu	14.99	14.76 pCt.



Acetophenon und wässrige Blausäure reagieren nur sehr langsam aufeinander, man muss das Erhitzen des Gemisches bei $110\text{--}120^\circ$ mehrere Tage fortsetzen, wenn man etwas von dem Cyanhydrin erhalten will. Das Acetophenoncyanhydrin lässt sich aber, wie bereits A. Spiegel¹⁾ gezeigt hat, leicht darstellen, wenn man nascirende Blausäure auf Acetophenon einwirken lässt.

Das rohe Cyanhydrin bildet ein tiefgelbes Oel, aus welchem wir die reine Verbindung bis jetzt nicht haben isoliren können.

Wenn man genau unter den für die Darstellung der Paramethoxy-mandelsäure angegebenen Bedingungen das rohe Cyanhydrin verseift und das Reactionsproduct vom zurückgebildeten Acetophenon trennt, so resultirt ohne Schwierigkeit reine, aus Wasser mit $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser in Nadeln krystallisirende Atrolactinsäure. Die Ausbeuten lassen in diesem Falle allerdings, ebenso wie die bei dem Verseifen von Anisaldehydcyanhydrin erhaltenen, zu wünschen übrig. Die von uns dargestellte Atrolactinsäure verlor ihr Krystallwasser vollständig bei 80° bis 85° und schmolz wasserhaltig bei 91° , vorher getrocknet bei 93° .

Bestimmung des Krystallwassers:

	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{aq}$	Gefunden
H_2O	5.14	5.04 pCt.

Elementaranalyse der getrockneten Verbindung:

	Theoria		Versuch
C_9	108	65.05	64.82
H_{10}	10	6.03	6.24
O_3	48	28.92	—
	166	100.00.	

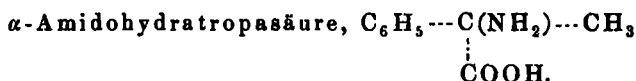
Die Atrolactinsäure ist vor wenigen Wochen auch von A. Spiegel²⁾ aus dem Cyanhydrin des Acetophenons dargestellt worden. C. Böttinger³⁾ hat sie bei dem Behandeln eines mit Hülfe von concentrirter

¹⁾ Diese Berichte XIV, 285, 1852.

²⁾ Diese Berichte XIV, 1852.

³⁾ Diese Berichte XIV, 1236.

Schwefelsäure hergestellten Condensationsproductes aus Dibrombrenztraubensäure und Benzol mit Natriumamalgame erhalten. Sie ist schon vorher zumal von R. Fittig und A. Ladenburg eingehend untersucht worden und ihre Constitution ist neuerdings so oft¹⁾ Gegenstand der Discussion gewesen, dass wir es für unnöthig halten, darauf nochmals zurückzukommen. Wir haben die Atrolactinsäure auf dem angegebenen Wege bereits vor längerer Zeit dargestellt und dies auch in den Sitzungen der Gesellschaft gelegentlich der durch die Arbeiten über Tropasäure, Atrolactinsäure u. s. w. hervorgerufenen Discussionen mitgetheilt; wir haben uns an den letzteren nicht weiter betheiligt, weil wir bei unserer Untersuchung ausschliesslich den Zweck verfolgten, nachzuweisen, dass das Acetophenoncyanhydrin sich wie die Cyanhydrine der übrigen Ketone verhält.



Das Acetophenoncyanhydrin geht in das Nitril der α -Amidohydratropasäure über, wenn man es mit der äquivalenten Menge alkoholischen Ammoniaks in einer verschlossenen Flasche 6—8 Stunden bei 60—80° digerirt. Dass die Umwandlung des Cyanhydrins in das Amidonitril unter diesen Umständen nahezu vollständig zu bewirken ist, erhellt schon aus dem Nichtvorhandensein irgendwie erheblicher Mengen freien Ammoniaks im Reactionsproduct. Auch das α -Amidohydratropasäurenitril haben wir bis jetzt nur als gelbbraunes Oel erhalten. Dasselbe ist beständiger als das Acetophenoncyanhydrin und ist durch Einwirkung zuerst von rauchender Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur und später von verdünnter Salzsäure bei Siedetemperatur der Flüssigkeit unschwer in die entsprechende Amidosäure überzuführen. Bei dem Verseifen fügt man auch in diesem Falle zweckmässig etwas Alkohol hinzu.

Das dabei gebildete salzsaure Salz der Amidosäure wird von dem gleichzeitig entstandenen Salmiak durch wiederholtes Aufnehmen in absolutem Alkohol getrennt.

Die α -Amidohydratropasäure, eine tertiäre Amidosäure, ist wiederum in Wasser leicht löslich und kann daher aus einer wässerigen Lösung ihres salzsauren Salzes durch Ammoniak nicht abgeschieden werden. Wir haben die Verbindung isolirt, indem wir sie aus einer Auflösung ihres salzsauren Salzes in absolutem Alkohol durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak fällten und den dabei erhaltenen Niederschlag durch

¹⁾ Fittig und Wurster, Ann. Chem. Pharm. CXCv, 154. — Ladenburg und Rügheimer, diese Berichte XIII, 373, 2041. — Rügheimer, ibid. XIV, 446. — Fittig und Kast, Ann. Chem. Pharm. CCvI, 24. — Siehe auch C. Böttinger und A. Spiegel: die soeben citirten Mittheilungen.

Waschen mit wenig kaltem Wasser und Kochen mit kleinen Mengen von Silberoxyd von den letzten Spuren anhaftenden Salmiaks befreien. Die freie Amidosäure ist nahezu unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Aus einer wässrigen Auflösung scheidet sie sich dagegen erst ab, nachdem das Lösungsmittel fast vollständig verdunstet ist. Man erhält sie so in weissen, atlasglänzenden, federartig verzweigten Nadeln, welche um 260° sublimiren, ohne zu schmelzen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I	II
C ₉	108	65.45	65.21	—
H ₁₁	11	6.66	6.97	—
N	14	8.48	—	8.80
O ₂	32	19.41	—	—
	165	100.00.		

Das salzsaure Salz krystallisirt in concentrisch gruppirten Nadeln. Die Metallsalze der α -Amidohydratropasäure sind leicht löslich; in Lösungen ihres Ammoniaksalzes werden daher weder durch Kupfersulfat noch durch Bleiacetat oder Silbernitrat Fällungen hervorgerufen. Das durch Kochen der Säure mit gefällttem Kupfercarbonat und Wasser dargestellte Kupfersalz krystallisirt beim Verdunsten des Lösungsmittels in schönen, hellblau gefärbten Nadeln.

Die salzsaure α -Amidohydratropasäure geht, wenn man sie in wässriger Lösung mit der äquivalenten Menge salpetrigsauren Natriums bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung erhitzt, leicht und quantitativ in Atrolactinsäure über. Da das aus dem Acetophenon dargestellte Amidonitril sich weit glatter als das demselben entsprechende Cyanhydrin verseifen lässt, so ist es nach unseren Versuchen vorzuziehen, das Acetophenon zunächst in α -Amidohydratropasäure umzuwandeln, wenn es sich darum handelt, aus dem genannten Ausgangsmaterial grössere Mengen von Atrolactinsäure zu bereiten.

383. Ferd. Tiemann und R. Piest: Ueber Phenylsarkosin, $C_6H_5 \cdots CH(NHCH_3) \cdots COOH$.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCLXV; vorgetragen von Hrn. Tiemann.]

Wir haben zusammen eine Arbeit begonnen, welche auf Feststellung des Verhaltens substituirtter Ammoniake gegen die Cyanhydrine von Aldehyden und Ketonen abzielt und theilen im Folgenden die bei dieser Untersuchung erhaltenen ersten Resultate mit.

Wenn man das Benzaldehydcyanhydrin mit der äquivalenten Menge einer alkoholischen Methylaminlösung fünf bis sechs Stunden