

Von einer Isolirung des daneben entstehenden Amidokresols musste wegen der leichten Zersetzlichkeit der Verbindung und der kleinen Menge der angewandten Substanz abgesehen werden. Für die Entscheidung der Frage — ob nämlich die Verbindung als *p*-Amido-ortho- oder -metakresol aufzufassen ist — kam überdies die Isolirung derselben um so weniger in Frage, als sowohl das Ortho- wie das Metaderivat fast denselben Schmelzpunkt 174—175⁰¹⁾ und 174⁰²⁾ besitzen. Wir haben deshalb die schwach schwefelsaure Lösung nach Entfernung der Methyloxybenzoylbenzoëssäure mit Natronlauge übersättigt und das Amidokresol darin durch Schütteln mit Benzoylchlorid in seine alkaliunlösliche Dibenzoylverbindung übergeführt. Dieselbe krystallisirt aus Eisessig in weissen, etwas verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 194⁰, die in Alkohol und Aether sehr schwer löslich sind.

Analyse: Ber. für $C_6H_3CH_3O CO C_6H_5NH CO C_6H_5$.

Procenle: C 76.14, H 5.14,

Gef. » » 76.78, » 5.62.

Nach vorläufigen Versuchen schmilzt die Dibenzoylverbindung des *p*-Amido-*o*-kresols bei 194⁰, die des *p*-Amido-*m*-kresols bei 161⁰, so dass hier das erstere vorzuliegen scheint.

Die Untersuchung wird in dem angegebenen Sinne fortgesetzt.

437. E. Klebs: Ueber Diamidopropionsäure.

(Eingegangen am 14. August.)

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Huefner unternahm ich Versuche zur Synthese von Diamidofettsäuren, einer Körperklasse, von welcher in den letzten Jahren drei Glieder bei der chemischen Analyse von Eiweiss³⁾ gefunden wurden.

Ueber die bisher gefundenen Ergebnisse möchte ich vorläufig kurz berichten. Unter Berücksichtigung der Kraut'schen⁴⁾ Methode, also Anwendung von concentrirtem, wässrigen Ammoniak in grossem Ueberschuss, gelang es mir, zu einer Diamidopropionsäure zu kommen. In folgender Weise wird jetzt verfahren.

Reine α -, β -Dibrompropionsäure, aus Dibrompropylalkohol durch Oxydation⁵⁾ dargestellt, löse ich in soviel einer bei 0⁰ gesättigten,

¹⁾ E. Noelting und Kohn, diese Berichte 17, 371.

²⁾ Staedel und Kolb, Ann. d. Chem. 259, 171.

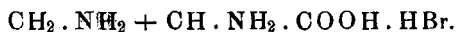
³⁾ E. Drechsel, Ber. d. math.-phys. Kl. der Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. 1893. Sitz. v. 7. März 1893. ⁴⁾ Ann. d. Chem. 212, 251.

⁵⁾ Muender u. Tollens, Ann. d. Chem. 167, 222.

wässrigen Ammoniaklösung, dass auf 1 Halogenatom 10 Moleküle Ammoniak kommen, demnach auf 1 Mol. Säure 20 Mol. Ammoniak. Diese Lösung wird im zugeschmolzenen Rohr 24 Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen, sodann sehr allmählich erhitzt und zunächst 3 Stunden bei 60°, dann noch 3 Stunden bei 100° gehalten. Der Inhalt der Röhren, eine klare, gelbe Flüssigkeit, wird auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft, dann mit Wasser angerührt und abermals eingetrocknet, und dies Verfahren wiederholt, bis nicht mehr merklich freies Ammoniak entweicht. Das Salzgemenge wird mit wenig kaltem Wasser angerührt und die Flüssigkeit vom Ungelösten filtrirt. Zum grössten Theil ungelöst bleibt ein Salz, welches durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht zu reinigen ist.

Die qualitative Prüfung der erhaltenen Substanz erwies die unerwartete Thatsache, dass eine Bromwasserstoffverbindung vorlag, und dieselbe weder ein Ammoniumsalz, noch ein Amid sein konnte, da sie mit Natronlauge erwärmt, kein Ammoniak frei gab. Das Ergebniss der Analyse stimmte für das

Bromhydrat der Diamidopropionsäure,



Analyse: Ber. Proc.: C 19.45, H 4.87, N 15.17, Br 43.20.

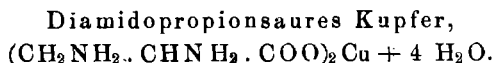
Gef. » » 19.58, 19.85, » 5.07, 5.05, » 14.95, 15.19, » 43.02, 42.93.

Die Ausbeute an dem Bromhydrat betrug 40–50 pCt. der theoretischen Menge. Es ist ein weisses, krystallinisches Pulver, ohne Krystallwasser, von schwach saurer Reaction auf Lakmus. Aus concentrirter Lösung rasch auskrystallisirt, bildet es Warzen und Drusen, die sich häufig zu Zwillingen vereinigen, oder blattartige Formen, bei langsamer Ausscheidung entstehen Nadeln, die anscheinend rhombische Prismen sind.

Ein Theil des Salzes bedarf 125 Th. Wasser von 20° zur Lösung; in Alkohol ist es unlöslich. Es bräunt sich bei 225° und schmilzt unter Zersetzung bei 228–230°.

Bemerkenswerth ist die Entstehung des Bromhydrates der Diamidopropionsäure in Gegenwart von viel freiem Ammoniak. Proben des Röhreninhalts, bei Beginn des Eindampfens entnommen, zeigten schon reichlich die charakteristischen Drusen nach dem Verdunsten neben Ammoniumbromid. Sollte diese Erscheinung auch zum Theil auf die relative Schwerlöslichkeit des Bromhydrates zurückzuführen sein, so tritt der alkalische Charakter der Diamidopropionsäure nicht minder darin hervor, dass sie in der Wärme Ammoniumbromid zu zerlegen vermag unter Entbindung von Ammoniak. Auch nach dem Verdampfen des Röhreninhalts bis zur Trockne und Zusatz von Wasser hält eine langsame Ammonientwicklung an, sodass eine fort-

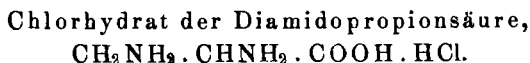
dauernde Bildung des Bromhydrates der Diamidopropionsäure anzunehmen ist. Eine mit freier Diamidosäure und Salmiaklösung angestellte Probe ergab beim Erwärmen gleichfalls Auftreten von Ammoniak. Die Diamidopropionsäure spielt also dabei die Rolle einer fixen Base.



Das Bromhydrat wird mit Bleihydroxyd von Brom, mit Schwefelwasserstoff von Blei befreit. In der stark alkalisch reagirenden, warmen Lösung der freien Diamidosäure löst sich frisches Kupferhydroxyd leicht zu einer tiefblauen Flüssigkeit, die in verdünnten Schichten einen entschieden violetten Farbenton hat. Bei dem Auswaschen des überschüssigen Kupferhydroxydes fiel die ausserordentliche Tinctionskraft des entstandenen Kupfersalzes auf. Die eingedampfte Lösung erstarrt nach Zusatz von Alkohol krystallinisch. Das Kupfersalz krystallisirt leicht und gut in violettblauen, dem monoklinen System angehörigen Formen. Zerrieben stellt es ein violettes Pulver dar.

Analyse: Ber. für $(\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Cu} + 4 \text{H}_2\text{O}.$
 Procente: C 21.08, H 6.42, N 16.44, Cu 18.54,
 Gef. » » 21.13, » 6.38, 6.55, » 16.26, 16.24, » 18.54, 18.57.
 Ber. 4 H_2O 21.07. Gef. 21.03, 21.18.

Die letzten Antheile des Krystallwassers gingen nur schwierig nach 3—6stündigem Erhitzen bei 105° und 1—2stündigem bei 110° fort; bei 120° beginnt Zersetzung. Das wasserfreie Salz zieht sehr energisch Wasser an. Zur Analyse ist es daher weniger geeignet als das wasserhaltige, welches nach 42stündiger Aufbewahrung im Vacuum unter Schwefelsäure noch keine Gewichtsabnahme bemerken liess. Das Kupfersalz ist leicht löslich in Wasser, schwer oder unlöslich in Alkohol. Genauere Bestimmungen der Löslichkeit behalte ich mir noch vor.



Das Bromhydrat wird, wie erwähnt, entbromt, mit der berechneten Menge Salzsäure versetzt und die Lösung, nach Entfernung von Blei, eingedampft.

Das Chlorhydrat ist ein weisses, krystallinisches Pulver, in der Krystallform dem Bromhydrat sehr ähnlich. Ein Theil verlangt 11.57 Th. Wasser von 20°C zur Lösung; in Alkohol ist es unlöslich. Bei 220° bräunt sich das Salz und schmilzt unter Zersetzung bei 225° .

Analyse: Ber. Procente: C 25.65, H 6.41, N 19.92, Cl 25.22.
 Gef. » » 25.71, » 6.79, » 20.12, » 25.18.

Als bei der Darstellung des Chlorhydrates die Salzsäure der vorher zum Syrup eingedampften Lösung zugesetzt wurde, erfolgte

geringes Aufbrausen und etwas Salmiak war entstanden. Dieses Verhalten stimmt mit den Beobachtungen überein, welche Drechsel am Lysin¹⁾, der als Diamidocaprionsäure angesehenen Verbindung, gemacht hat. Die freie Diamidosäure nimmt bei dem offenen Eindampfen aus der Luft, wie eine kräftige Base, Kohlensäure auf und geht dabei wahrscheinlich in Verbindungen über, welche den carbaminsauren Salzen entsprechen. Diese werden dann durch freie Salzsäure zerlegt.

Schliesst man den Einfluss der Kohlensäure aus, so erhält man ein durchaus beständiges Chlorhydrat, welches ohne Zersetzung auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und umkrystallisirt werden kann.

In Folge jener Erscheinung mussten bei der Gewinnung der freien Diamidopropionsäure besondere Vorsichtsmaassregeln getroffen werden. Eine abgewogene Menge des Chlorhydrates wurde in heissem Wasser gelöst und allmählich mit etwas mehr als der berechneten Menge Silberoxyd versetzt. Das mit Schwefelwasserstoff von Silber befreite Filtrat wurde im luftverdünnten Raume destillirt; während der Destillation wurde durch eine Kapillare ein langsamer Luftstrom zugeleitet, welcher zwei mit Natronkalk beschickte Thürme passirt hatte. Es hinterblieb ein Syrup von stark alkalischer Reaction, der, mit absolutem Alkohol versetzt, im Eisschrank krystallinisch erstarrte. Bei der weiteren Behandlung desselben hat sich gezeigt, dass die Krystalle, wohl in Folge geringer Verunreinigungen, so hygroskopisch sind, dass eine Analyse bisher nicht möglich war. Mit der weiteren Untersuchung dieses Gegenstandes bin ich zur Zeit noch beschäftigt.

Tübingen, physiol.-chem. Institut, 10. Aug. 1893.

438. Adolf Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe. [Zweite vorläufige Mittheilung aus dem chem. Labor. der Academie der Wissenschaften zu München²⁾.]

(Eingegangen am 11. August.)

In der ersten Mittheilung habe ich die Ansicht ausgesprochen, dass man zur Feststellung der Constitution derjenigen Terpene, welche sich vom Cymol ableiten, zuerst die Monosubstitutionsproducte des Hexahydrocymols studiren müsse. Zur Ausführung dieses Gedankens

¹⁾ Diese Berichte 25, 2454.

²⁾ Erste Mittheilung: Diese Berichte 26, 820.