

konnte daraus durch Einleiten von Kohlensäure bis zur Sättigung abgeschieden werden.

Ein ähnliches Verhalten zeigen nach vorläufiger Prüfung auch die Silbersalze mehrerer anderer Verbindungen, von denen Allantoïn genannt sein mag. Die Versuche, die Reaction zu verallgemeinern, werden fortgesetzt.

Die für die beschriebenen Stoffwechselversuche benutzten Purinbasen wurden uns durch Vermittelung des Hrn. Geheimrath E. Fischer von der Firma C. F. Boehringer & Söhne in bereitwilligster Weise zur Verfügung gestellt, wofür wir den genannten Herren zu grossem Danke verpflichtet sind.

#### 418. O. Emmerling: Versuche zur Darstellung einer Diaminovaleriansäure.

[Aus dem I. chem. Universitätslaboratorium Berlin.]

(Eingegangen am 10. October.)

Die Untersuchungen von E. Schultze und E. Winterstein<sup>1)</sup> über das von Jaffé<sup>2)</sup> entdeckte Ornithin haben die Vermuthung des Letzteren, dasselbe sei eine Diaminovaleriansäure, bestätigt. Von Ellinger<sup>3)</sup> wurde sodann nachgewiesen, dass die beiden Aminogruppen sich in  $\alpha$ - $\delta$ -Stellung befinden. Vor Erscheinen der Ellinger'schen Arbeit hatte ich unternommen, eine Diaminovaleriansäure synthetisch darzustellen; dieselbe würde, wenn sie sich überhaupt gebildet hätte, die Aminogruppen benachbart enthalten haben. Obschon nun Ornithin als etwas Anderes nachgewiesen war, habe ich doch meine Versuche fortgesetzt, da unsere Kenntnisse von Diaminofettsäuren überhaupt noch recht mangelhaft sind.

Es ist mir nicht gelungen, gedachte Säure auf dem gleich zu beschreibenden Wege zu erhalten; an ihrer Stelle bildet sich eine Oxyaminosäure, welche auch nur in ihren Salzen beständig ist, in freiem Zustande sofort unter Ringbildung in ein Oxypiperidon übergeht.

Die leichte Bildung von Diaminosäure, welche von Klebs<sup>4)</sup> bei der Propionsäure constatirt worden ist und welche ich bestätigen kann, findet bei der Valeriansäure also nicht mehr statt.

Bei meinen Versuchen ging ich von der Allylessigsäure aus, deren Darstellung aus Allylacetessigester bequem ist. Sie wurde nach den Angaben von Messerschmidt<sup>5)</sup> in Dibromvaleriansäure

<sup>1)</sup> Zeitschr. für physiolog. Chem. 26, 1.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 10, 1925; 11, 406.    <sup>3)</sup> Diese Berichte 31, 3183.

<sup>4)</sup> Zeitschr. für physiolog. Chem. 19, 301.    <sup>5)</sup> Ann. d. Chem. 208, 93.

verwandelt. Die Eigenschaften der letzteren entsprechen den Angaben des Autors. Von grosser Wichtigkeit fand ich, die Einwirkung von Brom auf Allylessigsäure unter Fernhaltung aller Feuchtigkeit vor sich gehen zu lassen, also sowohl das Brom als auch den als Lösungsmittel dienenden Schwefelkohlenstoff — am besten über Phosphorsäureanhydrid — zu trocknen. Nur so erhält man befriedigende Ausbeuten, denn jede Spur Wasser giebt zur Bildung von Bromwasserstoff und schmierigen Producten Veranlassung. Die rohe Dibromvaleriansäure kann man zweckmässig aus viel trockenem Petroleumäther umkrystallisiren; sie ist darin schwer löslich und schiesst beim Erkalten in farblosen Blättchen an. Der Schmelzpunkt liegt bei 57°.

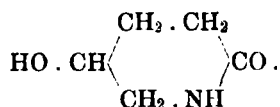
Entsprechend den auch von Klebs bestätigten Beobachtungen Kraut's<sup>1)</sup>, wie wichtig die Anwendung eines grossen Ammoniaküberschusses für die Bildung primärer Aminokörper ist, habe ich zunächst wässriges Ammoniak in grossem Ueberschuss auf Dibromvaleriansäure einwirken lassen. Da letztere entsprechend ihrer Bildung aus Allylessigsäure,  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{COOH}$ , die Constitution  $\text{CH}_2\text{Br}.\text{CHBr}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{COOH}$  haben muss, so war die Bildung der Diaminosäure,  $\text{CH}_2(\text{NH}_2).\text{CH}(\text{NH}_2).\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{COOH}$ , zu erwarten.

20 g Dibromsäure wurden in Portionen von je 5 g in 4 Röhren mit je 50 ccm bei 0° gesättigten Ammoniak 6 Stunden auf 100° erhitzt. Der klare, schwach gelbliche Röhreninhalt wurde zur Trockne verdampft, wobei eine fast weisse Krystallmasse resultirte, welche zum grössten Theil aus Ammoniumbromid bestand. Sie wurde mit Alkohol ausgezogen, der Rückstand war reines Bromammonium. Die alkoholische Lösung wurde verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst und so lange mit Bleioxyd gekocht, als noch Ammoniak entwich. Es eignet sich hierzu recht gut das gelbe Bleioxyd, welches käuflich ist; es ist sehr rein und oft dem nur schwierig rein zu erhaltenden Bleihydroxyd vorzuziehen. Die letzten Reste Brom wurden mit Silberoxyd entfernt, Metalle durch Schwefelwasserstoff ausgefällt und die schwach alkalische Flüssigkeit eingedampft; dabei wurde dieselbe neutral. Der hinterbleibende Syrup erstarrte in der Kälte, die Krystalle wurden nach Absaugen auf Thon aus Alkohol umkrystallisirt. Aus der alkoholischen Lösung schossen bei langsamem Verdunsten gut ausgebildete, stark glänzende Krystalle an, deren krystallographische Bestimmung Hr. Professor Hintze in Breslau die Güte hatte, vornehmen zu lassen. Die Analyse der Substanz ergab nicht die erwarteten Werthe für eine Diaminovaleriansäure, sondern stimmte auf die Formel  $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_3$ .

$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_3$ . Ber. C 52.17, H 7.82, N 12.17.  
Gef. » 52.26, » 7.62, » 12.07.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 212, 251.

Die Verbindung ist keine Säure, bildet aber auch mit Säuren keine Salze; gegen salpetrige Säure verhält sie sich indifferent; ihre Bildung erklärt sich so, dass bei der Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Dibromvaleriansäure das eine Brom durch die Amino-Gruppe, das andere aber durch Hydroxyl ersetzt worden ist, dass die gebildete Oxyaminovaleriansäure aber unter Wasseraustritt einen Ring geschlossen und in Oxypiperidon übergegangen ist, welches der Formel  $C_5H_9NO_2$  entspricht. Seine Constitution muss nachstehendem Schema entsprechen:



Die Bildung entspricht also ganz dem Uebergang der Aminovaleriansäure in Piperidon.

Das Oxypiperidon schmilzt bei  $145^\circ$ , hat einen schwach süßen Geschmack, ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Chloroform schwer, in Aether, Benzol, Petroleumäther nicht löslich. Die wässrige Lösung reagirt neutral und giebt mit Phosphormolybdänsäure einen gelbweissen, krystallinischen Niederschlag. Quecksilberchlorid, Eisenchlorid, Phosphorwolframsäure, Platin- und Gold-Chlorid geben keine Fällungen. Versuche, Acetyl- oder Benzoyl-Verbindungen darzustellen, schlugen fehl, es wurden nur halbflüssige Producte erhalten, die keine einheitlichen Zahlen gaben.

#### Aufspaltung des Oxypiperidons zu Aminooxyvaleriansäure.

Wenn das Oxypiperidon längere Zeit mit Baryumhydroxyd gekocht und die Flüssigkeit mit Kohlensäure behandelt wird, so ist ein Baryumsalz in Lösung. Durch Abdampfen erhält man einen ausserordentlich hygroskopischen Syrup. Derselbe ist in Alkohol löslich, und aus dieser Lösung fällt Aether ein feines weisses Pulver, welches man rasch mit absolutem Aether auswaschen und über Schwefelsäure im Vacuum trocknen muss. An der Luft zerfliesst es sehr schnell. Es ist das Baryumsalz der Aminooxyvaleriansäure.

$(C_5H_{10}NO_3)_2Ba$ . Ber. Ba 34.10. Gef. Ba 34.12.

Wenn man versucht, die Säure aus dem Baryumsalze frei zu machen, so bildet sie sofort wieder einen Ring, man erhält statt ihrer stets wieder Oxypiperidon.

Da mit wässrigem Ammoniak aus Dibromvaleriansäure keine Diaminosäure erhalten werden konnte, wurde die Einwirkung des alkoholischen Ammoniaks versucht; aber auch hier konnte nur Oxypiperidon erzielt werden. Die ungünstigen Lösungsverhältnisse der Dibromvaleriansäure resp. ihres Ammoniumsalzes in Aether, Benzol

und anderen indifferenten Mitteln haben mich von weiteren Versuchen abgehalten; bei Anwendung von Aether blieb die Bromverbindung fast unverändert.

### Krystallographische Untersuchung des Oxypiperidons.

Hr. Professor Hintze in Breslau theilt darüber mit:

Krystalssystem: monosymmetrisch.

Axenverhältniss:  $a : c = 1.1598 : 1$ .

Axenwinkel:  $\beta$  114°.

Beobachtete Formen:

$a = (100) \infty P \infty$

$b = (010) \infty P \infty$

$c = (001) 0 P$

$m = (\bar{1}01) + P \infty$

Winkeltabelle:

	berechnet	beobachtet
$a : c = (100) : (001)$	—	*66
$m : a = (\bar{1}01) : (\bar{1}00)$	63½	63½
$m : c = (\bar{1}01) : (001)$	—	*50½

Die farblosen, wasserhellen Krystalle sind tafelig nach der Querfläche  $a$  ausgebildet und zeigen gewöhnlich nur die Combination  $a, c, b$ , selten tritt  $m$  ( $\bar{1}01$ ) als schmale Abstumpfung der Kante  $ac$  hinzu. Spaltbarkeit vollkommen nach der Symmetrieebene. Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene; die erste Mittellinie, Axe der kleinsten Elasticität, nahezu senkrecht zur Querfläche.

Eine optische Auslöschungsrichtung bildet auf der Symmetrieebene mit der Verticalen im Sinne eines positiven Hemidomas einen Winkel von 7°. Apertur der optischen Axen in Vaselineöl:

für Li	Na	Tl
$2H = 58^{\circ} 30'$	$58^{\circ} 48'$	$59^{\circ} 20'$

Aus den Brechungsquotienten des Vaselineöls:

für Li	Na	Tl
$n = 1.4694$	1.4721	1.4743

folgt die Apertur in Luft

für Li	Na	Tl
$2s = 91^{\circ} 46\frac{1}{3}'$	$92^{\circ} 33'$	$93^{\circ} 44'$

Ich statue Hrn. Professor Hintze auch an dieser Stelle für vorstehende Untersuchung meinen Dank ab.