

Bisulfit nicht behandelte Product mit alkoholischer Natronlauge ganz wie Diacetylmorphol zunächst eine carminrothe Farbe giebt, die aber rasch in Violett übergeht.

Behandlung des Chinons mit *o*-Toluylendiamin in essigsaurer Lösung gab Abscheidung gelber, kristallinischer Massen eines Azins. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv blauer Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Carmoisinroth übergeht.

274. N. Zelinsky und G. Stadnikoff: Ueber eine einfache, allgemeine synthetische Darstellungsmethode für α -Aminosäuren.

[Aus dem organischen Laboratorium der Universität Moskau. In der Sitzung der Russ. phys.-chem. Ges. am 9. Februar 1906 mitgetheilt.]

(Eingegangen am 23. April 1906.)

Nachdem der Eine von uns¹⁾ bewiesen hatte, dass man, von den Naphtakohlenwasserstoffen und den ihnen entsprechenden Chloriden ausgehend, zu ganzen Körperklassen (Ketone, Amine, Säuren, Alkohole und andere Verbindungen) gelangen kann, von denen mehrere, im Zusammenhange mit der chemischen Beschaffenheit der als Ausgangsmaterial dienenden Naphtafraction, cyclischen Charakter aufweisen, war es natürlich zu versuchen, auf dem Wege bereits bekannter Umwandlungen den Uebergang von Naphtakohlenwasserstoffen zu Aminosäuren zu verwirklichen.

Eng damit verbunden war die Aufgabe, zugleich α -Aminosäuren mit bestimmter cyclischer Structur zu synthetisiren, um so mehr, da solche Säuren bis dahin noch unbekannt waren, andererseits aber das nähere Studium der Eigenschaften von Aminosäuren mit ganz bestimmter cyclischer Structur für die Entscheidung der Frage über die Constitution von aus Naphtakohlenwasserstoffen entstehenden Aminosäuren äusserst wichtig erschien; eben deshalb unternahmen wir den Aufbau dieser Säuren. Letztere schienen uns ein nicht geringes Interesse zu verdienen, gleich anderen Aminosäuren, welche hohe Bedeutung für das Studium der chemischen Natur der Eiweissstoffe und ihrer Spaltungsproducte erlangt haben.

Im Anfange unserer Arbeit beschlossen wir, vom Hexahydrobenzaldehyd ausgehend, die bekannte Methode von Strecker²⁾,

¹⁾ Journ. der Russ. phys.-chem. Ges. 30, 340; 31, 402; 34, 484, 523, 846, 968; 35, 399, 433, 1280; 36, 13, 767; 37, 961.

²⁾ Ann. d. Chem. 75, 29.

welche von Tiemann¹⁾ modifizirt worden ist, zu benutzen. Diese Methode ist in der Beziehung bequem, dass sie nicht nur auf Aldehyde, sondern auch auf Ketone anwendbar ist; sie besteht bekanntlich in der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Cyanhydrine der Aldehyde und Ketone.

Allein unsere ersten Versuche, die Anwendung des Tiemannschen Verfahrens auf Aldehyde und Ketone der hydroaromatischen Reihe zu probiren, gaben zwar positive Resultate, befriedigten uns aber noch lange nicht hinsichtlich der erhaltenen Ausbeuten.

Wir könnten noch die Reaction von Ljubawin²⁾ benutzen: diese besteht in der Bildung von Aminonitrilen durch Einwirkung von Cyanammonium auf Aldehyde und hat in letzter Zeit in den Versuchen von Gulewitsch und seinen Mitarbeitern³⁾ erfolgreiche Anwendung auf Ketone der Fett- und aromatischen Reihe gefunden.

Bei der Erklärung des Mechanismus der Reaction von Strecker setzt Ljubawin voraus, dass bei der gegenseitigen Einwirkung der Blausäure und Aldehydammoniak als erstes Product Cyanammonium entstehe und Aldehyd in freiem Zustande regenerirt werde, die Bildung von Aminonitril aber erst das Resultat einer secundären Reaction sei: das entstandene Cyanammonium reagire mit dem Aldehyd, wobei der Aldehydsauerstoff zwei Wasserstoffatome des Cyanammoniums aboxydirt, die Cyanamidreste aber von den frei gewordenen Valenzeinheiten des Kohlenstoffes gebunden werden. Als Beweis für die Richtigkeit dieser Voraussetzung giebt der Verfasser die That-sache an, dass seine Versuche — Einwirkung von freiem Cyanammonium auf Aldehyde — ihm die Darstellung einiger Aminonitrile und der ihnen entsprechenden Aminosäuren erlaubt haben. Doch bei den vielen Unbequemlichkeiten, welche sowohl mit der Darstellung des Cyanammoniums, als auch mit den giftigen Eigenschaften dieses Körpers verbunden sind, versuchten wir nicht, die Methode Ljubawin's für die Synthese der uns interessirenden Aminosäuren der Polymethylenreihe zu benutzen. Wir fühlten um so weniger Lust, diese Methode zu benutzen, als die von Ljubawin gegebene Erklärung seiner Reaction nicht der Wirklichkeit zu entsprechen schien.

Es ist uns gelungen, für Aminosäuren eine andere, allgemeine synthetische Darstellungsmethode, welche sich durch grössere Einfachheit in experimenteller Hinsicht auszeichnet, auszuarbeiten. Diese Methode besteht in der unter verschiedenen, von der chemischen Natur der

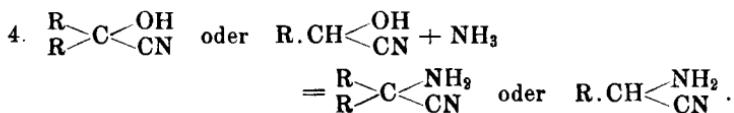
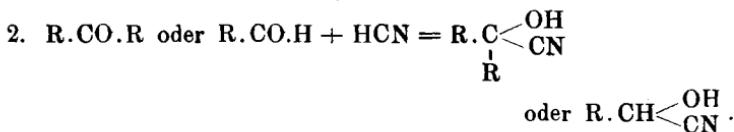
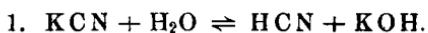
¹⁾ Diese Berichte 13, 381 [1880].

²⁾ Journ. der Russ. phys.-chem. Ges. 13, 505; 14, 281.

³⁾ Diese Berichte 33, 1900 [1900]; Wasmus, Jaweloff, Wiekmann, Journ. der Russ. phys.-chem. Ges. 35 [2], 120; ibid. 36, 27, 1332.

Ausgangsverbindung abhängenden Bedingungen stattfindenden Einwirkung äquimolekularer Mengen Cyankaliums und Chlorammoniums in wässriger oder wässrig-alkoholischer Lösung auf Aldehyde und Ketone der Fett-, aromatischen und hydroaromatischen Reihe.

Als Grundlage für die theoretische Erklärung der vorgeschlagenen Methode nehmen wir den Satz an, dass erstens die hydrolytische Dissociation der wässrigen Cyankaliumlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur bekanntlich¹⁾ einen bedeutenden Grad erreicht, und zweitens der Gleichgewichtszustand der wässrigen Cyankaliumlösungen durch die Anwesenheit des Aldehyds oder Ketons einer Aenderung unterliegen muss, sogar aufgehoben werden kann. Da neben der freien Blausäure in Folge der hydrolytischen Spaltung sich in der wässrigen Lösung des Cyankaliums auch Aetzkali befindet, so verläuft die Reaction bei gleichzeitiger Gegenwart von Chlorammonium in der Richtung der Ammoniakbildung, welch' Letzteres auf das Cyanhydrin, sobald sich immer eine neue Menge desselben aus dem Aldehyd bezw. Keton und den Elementen der Blausäure gebildet hat, sofort einwirken wird. Auf solche Art wird sowohl die hydrolytische Dissociation des Cyankaliums, wie die Reaction des Aetzkalis mit Chlorammonium gegenseitig eng verbunden sein und vollständig ihr Ende erreichen wegen der gleichzeitigen Anwesenheit des Aldehyds oder Ketons im gegebenen System, was durch folgende Gleichungen erklärt wird:



Dieses Schema theoretisch möglicher, eng mit einander verbundener Umwandlungen zeigt an, dass, anstatt von freier Blausäure und dem Keton (Aldehyd) oder bereits fertigem Cyanhydrin auszugehen und darauf alkoholische Ammoniaklösung einwirken zu lassen, man zu demselben Resultate gelangen kann, indem man die aufgezeichneten Reactionen in ihren aufeinander folgenden Phasen gleichzeitig in einem

¹⁾ Siehe die Arbeit von J. Shields: Ueber Hydrolyse in wässrigen Salzlösungen. Zeitschr. für physikal. Chem. 12, 167.

und demselben Medium verlaufen lässt, was die Sache bedeutend vereinfacht.

Eine analoge Interpretation ist zweifellos auch in dem Falle anzunehmen, wenn man freies Cyanammonium auf Aldehyde und Ketone in wässriger oder wässrig-alkoholischer Lösung einwirken lässt; dass die hydrolytische Spaltung von Cyanammonium, des Salzes einer schwachen Base und einer sehr schwachen Säure, unter diesen Bedingungen bedeutend ist, unterliegt keinem Zweifel, und mit den Aldehyden bzw. Ketonen reagiren nicht, wie dies Ljubawin annimmt, die Molekülreste des vom organischen Sauerstoff oxydierten Cyanammoniums, sondern die Dissociationsprodukte des Letzteren.

Vor unserer Arbeit wurden, so viel uns bekannt ist, nur zwei auf die Vereinfachung der Ljubawin'schen Methode zielende Versuche gemacht: einerseits gelangte Eschweiler¹⁾ bei der Einwirkung von Cyankalium und Ammoniumsulfat auf Formaldehyd zu wenig befriedigenden Resultaten, andererseits erhielten Curtius und Jay²⁾ Methylenamidoacetonitril anstatt Amidoacetonitril.

In der neueren Literatur befinden sich keine Angaben, welche die von uns vorgeschlagene sehr einfache Synthese der α -Aminosäuren betreffen.

Experimenteller Theil.

In Anbetracht der leichten Zugänglichkeit des Ausgangsmaterials wurde die Prüfung der von uns vorgeschlagenen Methode in ihrer Anwendung auf die Synthese bereits bekannter α -Aminosäuren begründet.

Phenyl-amino-essigsäure. 3 g Cyankalium und 2.5 g Chlorammonium wurden in möglichst wenig Wasser in einer Druckflasche aufgelöst; es wurden 5 g Benzaldehyd und so viel Methylalkohol, dass aller Aldehyd aufgelöst wurde, hinzugehant. Sehr bald liess das bei gewöhnlicher Temperatur stehende Gemisch eine bemerkbare Trübung beobachten, und nach einer halben Stunde emulsierte es sich ganz; nach Verlauf dreier Stunden setzte sich eine schwere, etwas gelblich gefärbte Oelschicht nieder, der übrige Theil des Gemisches wurde vollkommen durchsichtig. Das Reactionsproduct wurde mit Aether ausgezogen, mit Wasser gewaschen und nach Verdampfen des Aethers in einem schwachen Vacuum mit 10-prozentiger Salzsäure behandelt; nur eine geringe Menge des Oeles (Condensationsprodukte) blieb ungelöst und wurde mit Aether entfernt. Aus der wässrigen, sauren Lösung schieden sich bei langsamer Verdampfung gut ausgebildete Kry-

¹⁾ Ann. d. Chem. 278, 239.

²⁾ Diese Berichte 27, 59 [1894].

stalle aus; dieselben wurden abgesogen, das Filtrat lieferte nach dem Einengen noch etwas von dem krystallinischen Producte.

Die Gesammtmenge des salzsauren Aminonitrils belief sich auf 5.2 g, was 60 pCt. der theoretischen Ausbeute ausmacht. Das Salz wurde in rauchender Salzsäure gelöst und am nächsten Tage, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und während 2 Stdn. unter Rückfluss bis zum Sieden erhitzt. Die entstandene Aminosäure wurde durch Neutralisiren der Lösung mit Ammoniak ausgeschieden, danach aus wässriger Ameisensäure umkrystallisiert, aus welcher sie nach Erkalten in reinem Zustande ausfällt; ihre Zusammensetzung wurde mittels der Analyse controllirt:

0.1426 g Sbst.: 11.6 ccm N (18.5°, 742 mm).

$C_8H_9O_2N$. Ber. N 9.27. Gef. N 9.14.

Die von uns erhaltene Säure sublimirt, ohne zu schmelzen, bei 255—256°; Tiemann¹⁾ gibt für Phenylaminoessigsäure den Sublimationspunkt 256° an.

Amino-isobuttersäure. 13 g Cyankalium und 10.6 g Chlorammonium wurden ebenfalls in einer Druckflasche in wenig Wasser gelöst und zu dieser Lösung 11.6 g Aceton hinzugegeben; das Gemisch wurde auf dem Wasserbade während 5 Stunden auf 50—60° erwärmt. Da das betreffende Aminonitril in Wasser sehr löslich ist, so wurde es nicht mittels Aether ausgezogen, sondern das Reactionsgemisch direct mit dem gleichen Volumen rauchender Salzsäure versetzt, dann mit Chlorwasserstoff unter Abkühlung gesättigt, über Nacht sich selbst überlassen und am anderen Tage, nach Verdünnung mit dem gleichen Volumen Wasser, zwei Stunden gekocht. Wasser und Salzsäure wurden auf dem Wasserbade verjagt und der trockne Rest mehrere Male unter Erwärmung mit einem Gemische von Alkohol und trocknem Aether zwecks Trennung des Chlorhydrats der Aminosäure von Mineralsalzen ausgezogen. Ueberhaupt wurde bei allen nachfolgenden Versuchen der Rest der Mineralsalze (Chlorkalium und Chlorammonium) gewogen, um zu sehen, ob das Salz der Aminosäure vollständig ausgezogen worden war. Nach Verjagen des Alkohols und Aethers wurde das zurückbleibende Salz in wässriger Lösung in der Hitze mit Silberoxyd bis zur vollkommenen Fällung des Chlors behandelt; das Filtrat wurde vom Silber mittels Schwefelwasserstoffs befreit und bis zum Beginn der Krystallisation eingedampft. Im Ganzen wurden 15 g α -Aminoisobuttersäure, was 72.8 pCt. der theoretischen Ausbeute ausmacht, in reinem Zustande erhalten. Die Säure sublimirt bei 280—281°, ohne zu schmelzen; Tiemann und

¹⁾ Diese Berichte 13, 382 [1880].

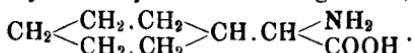
Friedländer¹⁾ geben dafür 220°, Heberdey²⁾ 280°; die nach unserer Methode synthetisierte Säure ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer, in Aether ganz unlöslich; aus wässriger Lösung fällt sie in ausgezeichnet ausgebildeten Prismen aus.

0.1530 g Sbst.: 17 ccm N (15°, 763 mm).

$C_4H_9NO_2$. Ber. N 13.61. Gef. N 13.35.

Nach diesen vollkommen gelungenen Versuchen gingen wir zur Synthese der α -Aminosäuren der Polymethylenreihe über, als deren Ausgangsmaterial schwerer zugängliche Präparate dienten.

Cyclohexyl-amino-essigsäure,



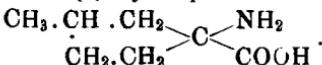
Die Reaction zwischen 5.2 g Cyankalium, 4.5 g Chlorammonium und 9 g synthetisch aus dem Chlorid des Naphtahexamethylens erhaltenen Hexahydrobenzaldehyds erreicht in wässrig-alkoholischer Lösung bei Zimmertemperatur nach 4—5 Stunden ihr Ende. Das Aminonitril wurde auf dieselbe, oben beschriebene Art verseift und die entstandene Säure aus der Lösung ihres Chlorhydrats vermittelst Ammoniaks bis zum Auftreten einer schwach alkalischen Reaction ausgefällt. In reinem Zustande wog die Säure 10 g, was 80 pCt. der Theorie entspricht. Cyclohexanaminoessigsäure ist in Wasser sehr wenig löslich, in Alkohol und Aether unlöslich. Bei langsamer Krystallisation aus Wasser fällt sie in kleinen, zu Aggregaten vereinigten Krystallkörnchen aus. Im zugeschmolzenen Capillarröhrchen schmilzt sie unter Zersetzung bei 297°. Mit Pikrinsäure liefert sie eine Verbindung, die in flachen, goldgelben, bei 186—187° unter starker Zersetzung schmelzenden Prismen krystallisiert.

0.1400 g Sbst.: 0.3118 g CO_2 , 0.1213 g H_2O .

$C_8H_{15}NO_2$. Ber. C 61.06, H 9.63, N 8.92.

Gef. » 60.76, » 9.69, » 8.83.

Methyl-(1)-amino-(3)-cyclopentan-carbonsäure-(3),



Die gegenseitige Einwirkung von 29 g Methyl-(1)-cyclopentanon-(3) (aus durch Oxydation von Pulegon erhaltener β -Methyladipinsäure), 19.5 g Cyankalium und 16 g Chlorammonium war in 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur beendet. Die fernere Behandlung des Aminonitrils verlief in oben beschriebener Weise, und die Aminosäure

¹⁾ Diese Berichte 14, 1972 [1881].

²⁾ Monatsh. für Chem. 17, 242.

wurde durch Kochen ihres Chlorhydrats mit Silberoxyd erhalten; die Ausbeute an reiner Aminosäure betrug 25.5 g oder 59 pCt der Theorie.

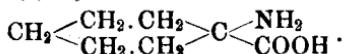
Diese Aminosäure ist in Wasser äusserst leicht, in Alkohol schwer löslich und in Aether unlöslich. Aus Methylalkohol nach Zugeabe einer geringen Menge Wasser umkristallisiert, schmilzt sie im geschlossenen Capillarrohr bei 299—300° unter Zersetzung. Sie besitzt einen stark ausgeprägten, süßen Geschmack.

0.1793 g Sbst.: 0.3839 g CO₂, 0.1468 g H₂O. — 0.1650 g Sbst.: 13.8 ccm N (18°, 760 mm).

C₇H₁₃NO₂. Ber. C 58.69, H 9.11, N 9.79.
Gef. » 58.41, » 9.16, » 9.66.

Das Kupfersalz wird als veilchenblaue, wasserfreie Krystallmasse beim Erhitzen einer wässrigen Lösung der Säure mit Kupfercarbonat erhalten. Bemerkenswerth ist, dass die wässrige Lösung dieser Aminosäure optisch vollkommen inaktiv ist, ungeachtet dessen, dass wir von einem Keton, das bekanntlich ein grosses Drehungsvermögen¹⁾ ([α]_D = 135.9°) besitzt, ausgingen.

Amino-(1)-cyclohexan-carbonsäure-(1),



Unter denselben oben angegebenen Bedingungen brachten wir in Reaction 9.8 g (1/10 Mol.) Cyclohexanon, 6.5 g Cyankalium und 5.3 g Chlorammonium; Methylalkohol wurde soviel, als zur Auflösung des Ketons nötig war, hinzugegeben. Die Reaction verläuft bei gewöhnlicher Temperatur unter bemerkbarer Selbsterwärmung, und bald verschwindet der Geruch des Ketons; am nächsten Tage bleibt die Flüssigkeit durchsichtig, und sämmtliches Reactionsproduct befindet sich in Lösung. Die fernere Behandlung hat in derselben Ordnung und unter denselben Bedingungen, wie oben angegeben wurde, stattgefunden. Aus dem Chlorhydrat wurde die Aminosäure vermittelst Ammoniaks bis zur schwach sauren Reaction ausgefällt; die ausgeschiedene Säure wurde aus heissem Wasser umkristallisiert, aus welchem sie (7 g) in sehr schönen Krystallen, in Form von Octaëdern oder länglichen Prismen je nach den Krystallisationsbedingungen, ausfiel. Ihr Schmelzpunkt im geschlossenen Capillarrohr liegt bei 334—335° (unter Zersetzung).

0.1384 g Sbst.: 0.2853 g CO₂, 0.1100 g H₂O. — 0.1427 g Sbst.: 12.1 ccm N (18°, 757 mm).

¹⁾ Diese Berichte 35, 2489 [1902].

$C_7H_{13}NO_2$. Ber. C 58.69, H 9.11, N 9.79.
Gef. » 58.34, » 9.22, » 9.75.

Aus der Mutterlange, die nach dem Ausfällen der Säure mit Ammoniak übrig blieb, wurden nach dem Einengen auf dem Wasserbade 8 g der salzauren Aminosäure erhalten. Diese Verbindung ist in Wasser und Alkohol leicht löslich; aus Wasser umkristallisiert, beginnt sie nahe 280° zusammenzuschrumpfen und bei 310° schmilzt sie unter starker Zersetzung. Zwei Bestimmungen des Salzsäuregehaltes lieferten 20.03 pCt. und 20.66 pCt., während die Formel $C_7H_{13}NO_2 \cdot HCl$ 20.33 pCt. erfordert. Das salzaure Salz wurde vermittelst Silberoxyd in die Aminosäure übergeführt, welch Letztere aus der wässrigen Lösung nach Entfernung des Silbers mit Schwefelwasserstoff auskristallisierte. Im Ganzen wurden 13.4 g reiner Aminosäure erhalten, was 93 pCt. der theoretischen Ausbeute ansmacht.

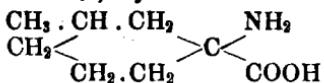
Cyclohexanamino-(1)-carbonsäure-(1) besitzt süßen Geschmack, ist ziemlich leicht löslich in Wasser, viel schwerer in Alkohol und Aceton und ganz unlöslich in Aether. Ihr Kupfersalz von schöner, tiefblauer Farbe kristallisiert mit 1 Mol. Wasser.

0.4211 g des Salzes verloren, nach dem Erhitzen auf 125° bis zum constanten Gewichte, 0.0199 g Wasser, was 1 Mol. Krystallisationswasser entspricht; 0.4012 g des trocknen Salzes gaben 0.0893 g Kupferoxyd.

$(C_7H_{12}NO_2)_2Cu$. Ber. Cu 18.26. Gef. Cu 17.80.

Das Pikrat der Aminosäure stellt seidenähnliche, kleine, hellgelbe Nadelchen vor; sie schmelzen unter Zersetzung bei $209-210^\circ$.

Methyl-(1)-amino-(3)-cyclohexan-carbonsäure-(3),



11.2 g ($1/10$ Mol.) Methyl-(1)-cyclohexanon-(3), 6.5 g Cyankalium, 5.3 g Chlorammonium wurden in wässrig-alkoholischer Lösung zur Reaction gebracht; diese lieferte, wie im vorigen Falle, ebenfalls bei gewöhnlicher Temperatur. Die weitere Behandlung bestand, wie bei den früheren Versuchen, in dem Sättigen der Lösung des entstandenen Aminonitrils mit Salzsäure und im Kochen, nach Verdünnung mit dem gleichen Volumen Wasser. Ein Theil der Säure wurde mittels Ammoniaks und der übrige Theil mit Hülfe von Silberoxyd aus dem das Chlorhydrat enthaltenden Filtrate gewonnen. Im Ganzen sind 3.2 g reine Aminosäure, was 52 pCt. der Theorie entspricht, erhalten worden.

Die Aminosäure ist sehr wenig in Wasser löslich, besser in Essigsäure und gut in Ameisensäure; in Alkohol, Aceton und Aether ist sie ganz unlöslich. Aus Wasser umkristallisiert, aus dem sie in

kleinen, glanzlosen Platten ausfällt, enthält die lufttrockne Säure ein Molekül Krystallisationswasser.

0.1660 g Sbst.: 11.8 ccm N (19°, 740 mm.)

$C_8H_{15}NO_2 \cdot H_2O$. Ber. N 8.00. Gef. N 7.95.

Ihr Krystallisationswasser verliert die Säure bei allmählichem Erhitzen zuerst bei 120°, dann bei 150° bis zu constantem Gewichte.

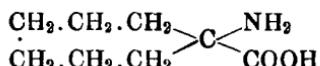
0.1453 g Sbst. (wasserfrei): 0.3239 g CO_2 , 0.1264 g H_2O . — 0.1389 g Sbst.: 11.2 ccm N (18°, 757 mm.)

$C_8H_{15}NO_2$. Ber. C 61.06, H 9.63, N 8.91.

Gef. • 60.81, » 9.73, » 9.27.

Die wasserfreie Aminosäure schmilzt in geschlossener Capillare bei 330° unter Zersetzung. In essigsaurer Lösung ist sie optisch-inaktiv, trotzdem wir von dem activen Methylcyclohexanon (Pulegon) ausgingen.

Amino-(1)-cycloheptan-carbonsäure-(1).



Unter denselben Bedingungen wurden 11.2 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) Suberon, 6.5 g Cyankalium und 5.3 g Chlorammonium zusammengebracht. Die Reaction verläuft ziemlich rasch, und sämmtliches Product bleibt in Lösung; die Verarbeitung des Aminonitrils auf Aminosäure wurde wie früher mittels Salzsäure anfangs in der Kälte, dann nach Verdünnung mit Wasser kurze Zeit in der Siedehitze bewirkt. Nach Verdampfung des Wassers und der Salzsäure wurde das Chlorhydrat der Aminosäure mit einem Gemisch von Alkohol und Aether ausgezogen und in wässriger Lösung mittels Silberoxyds bis zur vollkommenen Fällung des Chlors unter Kochen zersetzt. Im allgemeinen soll man nicht das sorgfältige Ausziehen der Niederschläge von Chlorsilber mit heißem Wasser bei der Behandlung der Salze von Aminosäuren mit Silberoxyd ausser Acht lassen; andernfalls entstehen Verluste, was auch bei einigen der hier von uns beschriebenen Versuche der Fall war.

Aus dem Filtrat wurde das Silber mit Schwefelwasserstoff entfernt und die Mutterlauge bis zur Krystallisation eingedampft; ungeachtet eines verdriesslichen Verlustes nicht ganz unerheblicher Mengen Substanz bei der Arbeit, wurden 8.5 g ganz reiner Aminosäure erhalten. Amino-cycloheptancarbonsäure ist in Wasser schwer löslich, auch in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln löst sie sich nicht auf; aus Wasser fällt sie, langsam krystallisirend, in glänzenden, kurzen, zu Aggregaten vereinigten Prismen aus. Ihre Krystalle enthalten Wasser, welches sich beim Stehen im Vacuum theilweise verflüchtigt; aber vollständiges

Entfernen des Krystallisationswassers (1 Mol.) wird nur nach Erhitzen bei 125° bis zur Gewichtsconstanz erzielt. Bei der Abgabe des Wassers verlieren die Krystalle ihren Glanz und zerfallen.

Bestimmung des Stickstoffs in einem Präparate, welches sich 3 Stunden im Vacuum befand.

0.1458 g Sbst.: 10.1 ccm N (20°, 740 mm).

$C_8H_{15}NO_3 \cdot H_2O$. Ber. N 8.00. Gef. N 7.71.

0.1521 g wasserfreie Sbst.: 0.3412 g CO₂. 0.1328 g H₂O.

$C_8H_{15}NO_2$. Ber. C 61.06, H 9.63.

Gef. » 61.18, » 9.77.

In wasserfreiem Zustande schmilzt die Säure in geschlossener Capillare unter Zersetzung bei 306—307°. Die wässrige Lösung hat süßen Geschmack. Kennzeichnend ist ferner für diese Aminosäure ihre Verbindung mit Pikrinsäure, welche in goldgelben, sehr schönen Prismen vom Schmp. 215—216° (starke Zersetzung) krystallisiert; besonders charakteristisch ist das Kupfersalz der Aminocycloheptancarbonsäure.

Wir haben drei Modificationen dieses Salzes je nach den Krystallisationsbedingungen erhalten: beim Kochen der wässrigen Lösung der Aminosäure mit Kupfercarbonat bildet sich, wie gewöhnlich, eine dunkelblaue Lösung, aus welcher sich beim Stehenlassen feine, blau-violette Tafeln ausscheiden, die in lufttrocknem Zustande Krystallwasser enthalten:

0.1040 g des Salzes verloren beim Erhitzen (140°) bis zur Gewichtsconstanz 0.003 g Wasser, was 2.88 pCt. entspricht; daraus ist zu sehen, dass auf zwei Mol. des Kupfersalzes nur ein Mol. Wasser enthalten ist. Bestimmung des Kupfers im wasserfreien Salze:

0.101 g Sbst.: 0.021 g CuO.

$(C_8H_{14}NO_2)_2Cu$. Ber. Cu 16.93. Gef. Cu 16.76.

Wird die wässrige Lösung des Salzes auf dem Wasserbade eingedampft, so fällt es in fein-krystallinischem Zustande von sehr schöner himmelblauer Farbe aus, wobei es kein Krystallwasser einschliesst.

Analyse des lufttrocknen Salzes:

0.1166 g Sbst.: 0.0248 g CuO = 17.00 pCt. Cu.

Von ganz anderer Farbe erhält man dasselbe Salz, wenn man es zuvörderst in Methylalkohol auflöst, in welchem es sogar bei gewöhnlicher Temperatur leicht löslich ist, und es dann ausscheidet, indem man trocknen Aether zugiesst oder die alkoholische Lösung einengt. Unter diesen Bedingungen krystallisiert das Salz in seideglänzenden, dünnen Nadelchen von röthlich-violetter Farbe, deren Analyse in lufttrocknem Zustande zu folgendem Resultate führt:

0.1091 g Sbst.: 0.0235 g CuO = 17.21 pCt. Cu; ber. Cu 16.93 pCt.

Sowohl die hier mitgetheilten, als auch die in unseren Händen befindlichen, noch nicht veröffentlichten Ergebnisse können als Zeugniss dafür dienen, dass diese synthetische Darstellungsmethode für α -Aminosäuren äusserst einfach, bequem und leicht realisirbar ist. In den meisten Fällen verläuft die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur, manchmal sogar bei 0° , und nur selten ist ein leichtes Erwärmen des Reactionsgemisches erforderlich. Wenn als Ausgangsmaterial ein unter dem Einflusse des schwach alkalischen Mediums condensirbarer Aldehyd dienen soll, so muss die Reaction unter Abkühlung und in der Art geleitet werden, dass zur Lösung des Aldehyds und Chlorammoniums allmählich die äquivalente Menge einer wässrigen Lösung von Cyankalium hinzugegeben wird.

Mit der weiteren Anwendung der in Frage kommenden synthetischen Methode, mit der Ermittelung, wie weit die Grenzen ihrer Anwendbarkeit sich erstrecken, und mit der Ausarbeitung der Einzelheiten derselben beschäftigen wir uns gegenwärtig.

Wie aus der soeben im letzten (No. 5) Hefte dieser Berichte erschienenen Mittheilung von Bucherer und Grolée (»Ueber Nitrile arylierter Glycine«) ersichtlich ist, berühren die genannten Verfasser, indem sie bessere Condensationsmethoden für aromatische Amine mit Aldehyden, Ketonen und Cyankalium ausfindig zu machen streben, dasselbe Thema, welches wir bereits im Wintersemester 1905 ganz unabhängig für α -Aminosäuren ausgearbeitet haben. Das Ausgangsmaterial und die Bedingungen, die wir bei unserer Arbeit einhielten, unterscheiden sich bedeutend von denen in der Arbeit der erwähnten Forscher.

275. Br. Pawlewski: Ueber die Synthesen der Ketochinazolinderivate.

(Eingegangen am 27. April 1906.)

Vor einiger Zeit¹⁾ habe ich gezeigt, dass sich die monoalkylierten Harnstoffe und Thioharnstoffe mit Anthranilsäure zu Ketochinazolinderivaten condensiren. Fr. Kunckell²⁾ hat diese meine Beobachtung bestätigt, wobei er seinerseits bemerkte, dass auch Diphenylharnstoff mit Anthranilsäure nur ein monophenylirtes Diketochinazolin liefert.

¹⁾ Diese Berichte 38, 130 [1905]. ²⁾ Diese Berichte 38, 1213 [1905].