

Sitzungsberichte
der
mathematisch-physikalischen Classe
der
k. b. Akademie der Wissenschaften
zu **München.**

Band V. Jahrgang 1875.



München.
Akademische Buchdruckerei von F. Straub.
1875.

In Commission bei G. Franz.

Herr Erlenmeyer trägt vor:

„1) Ueber die Amidosäuren und Hydroxysäuren der Fettreihe“.

Es ist schon seit lange bekannt, dass das Leucin in verschiedenen Organen des Menschen- und Thierkörpers fertig gebildet vorkommt und dass es als constantes Zersetzungsproduct der Eiweisskörper und Leims-substanzen unter dem Einfluss von Säuren, oder Alkalien oder gewissen Fermenten gebildet wird. Allein man weiss bis jetzt nicht, ob alle diese als Leucin bezeichneten Producte verschiedenen Ursprungs, welchen ohne Zweifel dieselbe procentische Zusammensetzung zukommt, untereinander chemisch identisch oder nur isomer sind. Diese Frage zu entscheiden ist aber für die Physiologie wie für die Chemie gleich wichtig um nicht zu sagen nothwendig. Ich habe desshalb die Versuche, welche ich im Jahre 1859 in Gemeinschaft mit A. Schöffner begonnen hatte wieder aufgenommen und hoffe an der Hand der seit jener Zeit wesentlich vervollkommenen experimentellen wie theoretischen Untersuchungsmethoden einen weiteren Beitrag zur Chemie der Amidosäuren (Glycine) im Allgemeinen und der Leucine im Besonderen liefern zu können.

Es schien mir rathsam, die Methoden der künstlichen Darstellung der Glycine zu Hülfe zu nehmen, um Vergleichsobjecte von bekannter Constitution zu gewinnen. Bis jetzt sind hauptsächlich zwei Wege zur Erzeugung von Glycinen eingeschlagen worden.

Der eine von Cahours angegebene besteht darin, dass man die Monohalogensubstitutionsproducte der fetten

Säuren mit Ammoniak behandelt, der andere darin, dass man die Aldehydammoniake (Amidoalkohole) mit Bläusäure und Salzsäure erhitzt. Den letzteren Weg hat zuerst A. Strecker betreten, als er aus Aethylaldehydammoniak mit Blausäure und Salzsäure das Alanin darstellte. Später hat Limpricht, dann Kohler und zuletzt Hüfner¹⁾ aus Amylaldehydammoniak Leucin dargestellt.

Strecker und die verschiedenen Chemiker, welche nach seinem Vorgang gearbeitet haben sind nicht gleicher Ansicht über die chemischen Processe, welche der Bildung der Glycine vorausgehen, desshalb wird auch die Methode selbst in verschiedener Weise ausgeführt und die Ausbeute, welche sie liefert, ist sehr wechselnd und meistens wenig befriedigend.

Als ich im Jahre 1859 in Gemeinschaft mit A. Schöffer die Amidocaprylsäure durch Wechselwirkung von Oenantholammoniak Blausäure und Salzsäure darstellte, war uns eine genauere Untersuchung des neuen Glycins wegen der geringen Ausbeute, welche wir nach Strecker's Verfahren erhielten, nicht möglich. Es schien mir desshalb vor Allem nothwendig die Methode selbst und die ihr zu Grunde liegenden chemischen Processe einem genaueren Studium zu unterwerfen. Das Oenanthol, der Aldehyd des normalen Heptylalkohols schien mir gerade zu diesem Zwecke sehr geeignet, weil es sich verhältnissmässig leicht (durch trockene Destillation des Ricinusöls) in grösserer Menge gewinnen lässt. Ich erlaube mir nun, die bis jetzt gewonnenen Resultate der in Gemeinschaft mit Dr. Otto Sigel ausge-

2) Hüfner hat auch nach der Methode von Cahours aus Biomcapronsäure und Ammoniak Leucin erzeugt und die beiden künstlichen Producte mit natürlichem für identisch erachtet. Nach dem Verhalten der entsprechenden Leucinsäuren, das ich in einer späteren Mittheilung genauer angeben werde, können die Leucine, welche Hüfner unter den Händen hatte nicht wohl identisch sein.

führten Versuche über die Bildungsweise der Amidocaprylsäure aus Oenantholammoniak im Folgenden kurz mitzutheilen.

Darstellung des Oenantholammoniaks.

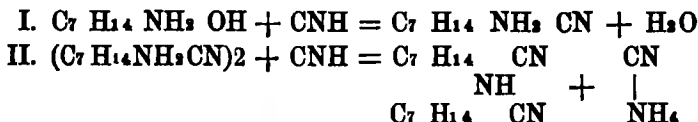
Bussy hat gezeigt, dass Oenanthol gasförmiges Ammoniak aufnimmt und eine anfangs dickliche, später wieder dünnflüssig werdende Masse bildet. Thilley hat diese Beobachtung bestätigt, aber keiner der genannten Chemiker hat das Oenantholammoniak näher untersucht. Wir erhielten das Oenantholammoniak durch Zusammenbringen von starkem wässerigem Ammoniak mit reinem aus der schwefelsauren Natronverbindung abgeschiedenen Oenanthol. Auch mit dem wässrigen Ammoniak bildet sich unter starker Wärmeentwicklung eine anfangs trübe dickliche, später wieder klare dünnere Flüssigkeit, welcher nach der Analyse die durch die Formel



ausdrückbare Zusammensetzung zukommt.

Wirkung der Blausäure auf Oenantholammoniak.

Wir liessen die beiden genannten Körper unter verschiedenen Bedingungen auf einander einwirken und fanden schliesslich, dass man am zweckmässigsten 20%ige wässrige Blausäure in dem Verhältniss von 1 Mol. Gew. $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{NH}_2\text{OH}$ und $1\frac{1}{2}$ Mol. Gew. CyH zusammenschüttelt — wobei sich die Flüssigkeit erheblich erwärmt — und dann nach dem Abkühlen, die wässrige von der öligen Schicht in einer Scheidebürette trennt. Die wässrige Schicht enthält Blausäure und Cyanammonium. Die ölige besteht im Wesentlichen aus zwei Verbindungen: aus Amidocaprylonitril und Imidocaprylonitril, so dass die Processe der Einwirkung von Blausäure auf Oenantholammoniak durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden können:



Wenn man die ölige Schicht, das Gemenge der beiden Nitrile mit 5procentiger Salzsäure schüttelt, so lässt sich das Amidocaprylonitril vollständig ausziehen, während das Imidonitril zurückbleibt. Aus der salzsauren Lösung lässt sich das Amidonitril mit Ammoniak als ölige Flüssigkeit abscheiden, die sich beim Aufbewahren in Ammoniak und Imidonitril zersetzt.

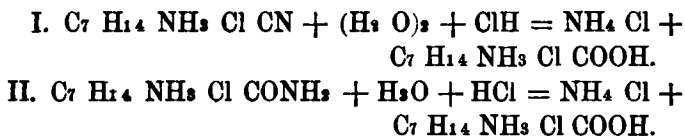
Verhalten des Amidocaprylonitrils zu Salzsäure.

Leitet man in die ätherische Lösung des Amidonitrils Chlorwasserstoffgas, so findet alsbald eine starke Ausscheidung von atlasglänzenden sechsseitigen Blättchen statt, deren Analyse die Zusammensetzung $C_7 H_{14} NH_2 Cl CN$, des salzsauren Amidocaprylonitrils ergab. Die wässrige Lösung des Salzes gibt mit Platinchlorid eine in gelben Blättchen krystallisirende, in Wasser sehr schwer, in Alkohol und Aetheralkohol leicht, in absolutem Aether unlösliche Doppelverbindung von der Zusammensetzung



Wenn in die wässrige Lösung des salzsauren Amidonitrils Salzsäuregas unter Abkühlung eingeleitet wird, so scheidet sich das unveränderte Salz krystallinisch wieder aus, weil es in Salzsäure weit weniger löslich ist, als in Wasser. Wird aber während des Einleitens des Salzsäuregases nicht abgekühlt, so erhitzt sich die Flüssigkeit auf 70 bis 80°. Ist diese Temperatur erreicht, so findet die Ausscheidung einer neuen Verbindung statt, deren Analyse die Zusammensetzung $C_7 H_{14} NH_2 Cl CONH_2$ von salzsaurem Amidocaprylamid ergab. Sowohl das salzsaure Amidonitril, als auch dieses letztere Salz gehen beim Erhitzen mit

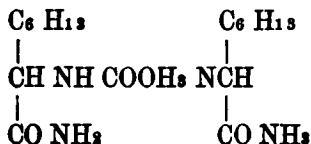
Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr glatt in salzsaure Amidocaprylsäure über, wie es folgende Gleichungen versinnlichen:



Amidocaprylamid.

Das salzsaure Amidocaprylamid in Wasser gelöst liefert mit Platinchlorid ein in Wasser schwer in Alkohol leichter lösliches Platinsalz. Wenn man jedoch der Lösung Salzsäure hinzufügt, so wird das reine salzsaure Amidoamid wieder abgeschieden.

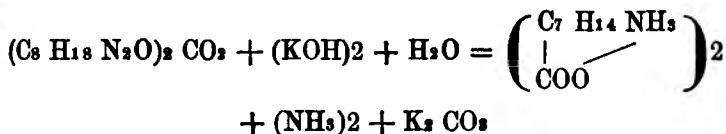
Versetzt man die kalt gesättigte Lösung der chlorwasserstoffsäuren Amidoamids mit Ammoniak und schüttelt mit Aether aus, so bleibt nach dem Verdunsten des Aethers eine stark alkalische Flüssigkeit, die nach und nach fest wird. An der Luft zieht dieselbe Kohlensäure an. Leitet man in die wässrige Lösung dieser Base Kohlensäure ein, so scheidet sich eine krystallinische Masse aus, welcher nach mehrfach ausgeführten Analysen und Kohlensäurebestimmungen die Zusammensetzung $(\text{C}_8 \text{ H}_{13} \text{ N}_2 \text{ O})_2 \text{ CO}_2$ zukommt, welche dem kohlensauren Salz minus 1 Mol. Wasser entspricht. Wahrscheinlich liegt hier ein amidoameisensaures Salz vor.



Dasselbe Salz scheidet sich nach längerem Stehen aus einem Gemisch kaltgesättigter Lösungen von je 1 Mol. Gew. kohlen-

saurem Natron und salzsaurem Amidocaprylamid in Krystall-Blättchen aus. Durch Salzsäure wird es unter Entwicklung von 1 Mol. Gew. Kohlensäure schon in der Kälte zersetzt und liefert wieder das oben beschriebene salzsaure Salz.

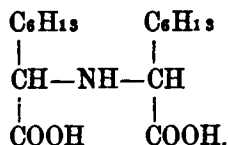
Mit Kalilauge auf dem Wasserbad erhitzt zersetzt es sich glatt nach folgender Gleichung:



Verhalten des Imidocaprylonitrils zu Salzsäure.

Wenn man das, nach dem Ausziehen des Reaction-products von Blausäure und Oenantholammoniak mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, zurückbleibende Oel in Alkohol auflöst und die Lösung mit rauchender Salzsäure versetzt, so scheidet sich ein dicker Krystallbrei ab. Nach dem Umkrystallisiren der neuen Verbindung aus Alkohol, dem etwas concentrirte Salzsäure zugesetzt ist, lieferte sie bei der Analyse Zahlen, die der Formel $C_{16} H_{30} N_2 Cl$ entsprechen. Die Verbindung ist hiernach das salzsaure Salz des Imidocaprylonitrils. Durch Wasser wird dieses Salz sofort zersetzt in freie Salzsäure und Imidocaprylonitril, das sich ölig abscheidet und bei der Abkühlung unter 6° zu einer weichen Krystallmasse erstarrt.

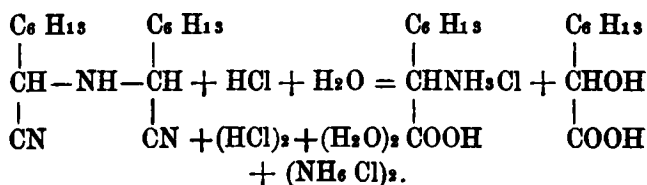
Beim Erhitzen mit überschüssiger Salzsäure, zersetzt sich ein grosser Theil des Imidonitrils in Amidocaprylsäure, Blausäure resp. Ameisensäure und polymerisirtes Oenanthol. Ein kleinerer Theil wird in die Imidocaprylsäure übergeführt, welcher der Analyse zufolge die nachstehende Formel zukommt:



Sie entspricht der Diglycolamidsäure von Heintz.

Es ist uns auch gelungen das Anhydramid des Imidocaprylamids, das jedenfalls der Imidosäure vorausgeht, darzustellen.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, dass beim Zusammentreffen von Heptylaldehydammoniak und Blausäure nicht allein das Amidocaprylonitril sondern auch das Imidocaprylonitril entsteht, dass aber aus beiden Verbindungen beim Erhitzen mit Salzsäure Amidocaprylsäure gebildet wird. Das Imidonitril liefert neben dieser aber noch Oenanthol und Blausäure, die sich wie oben angegeben, weiter verändern. Wir hatten erwartet, die Zersetzung würde nach folgender Gleichung verlaufen:



Aber es ist uns bis jetzt nicht möglich gewesen, Hydroxycaprylsäure unter den Zersetzungsprodukten aufzufinden.

Es werden eben in meinem Laboratorium mit anderen Aldehyden, auch mit dem Aethylaldehyd Versuche angestellt, um zu sehen, ob sich dieselben, sowohl als solche, wie als Ammoniakverbindungen, ähnlich verhalten, wie wir es für das Oenanthol und Oenantholammoniak nachgewiesen haben. Es soll auch versucht werden, ob sich nicht das Hexamethylenamin in Glycocol, sowie Hydrobenzamid und



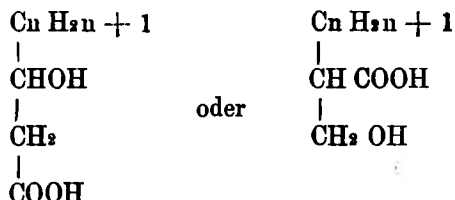
seine Analogen in die entsprechenden Amidosäuren verwandeln lassen.

Da wir bemerkt haben, dass beim allmäligen Zusatze von Blausäure zu Oenantholammoniak gleich von vornherein Cyanammonium auftritt, so wäre es denkbar, dass schon die Amidoalkohole unter Verlust von Ammoniak in Imidoalkohole übergehen und es liesse sich daraus vielleicht die merkwürdige Erscheinung erklären, dass Aldehydammoniak mit verdünnter Schwefelsäure keine Spur von Aldehyd liefert, wenn man nicht die Temperatur sehr niedrig (unter 45°) erhält.

Hydroxyaethencarbonsäure.

Wie ich früher in Gemeinschaft mit Darmstädter nachgewiesen habe, lässt sich saures schwefligsaures Natron direct mit Aethenoxyd zu isäthionsaurem Natron verbinden und nach den Versuchen von Geromont, über welche ich kürzlich berichtete, ist die aus Trimethylenglycol zu gewinnende Hydroxysäure identisch mit der zuerst von Moldenhauer aus β Jodpropionsäure dargestellten Milchsäure. Ich hielt es demnach für unzweifelhaft, dass sich durch Vereinigung von Aethenoxyd mit Blausäure ein Nitril darstellen lassen müsse, das beim Behandeln mit Salzsäure in Hydroxyaethencarbonsäure, d. h. Aethylenmilchsäure verwandelt werden könne, und dass diese mit der Milchsäure von Moldenhauer resp. der Hydracrylsäure von Wislicenus identisch wäre. Der Versuch hat ergeben, dass dem wirklich so ist, und es soll demnächst weiter darüber berichtet werden. Es ergibt sich hieraus auch unzweideutig, dass meine früher ausgesprochene Vermuthung, die β Jodpropionsäure Beilsteins enthalte das Jod am mittleren Kohlenstoffatom, irrig gewesen ist.

Ob sich auch Propenoxyd und seine Homologen mit Blausäure verbinden und ob aus dem entstehenden Nitril die Hydroxysäure



hervorgeht, wird der Versuch lehren.

„2) Ueber die relative Constitution des Nelkenöls (Eugenols)“.

Seitdem Liebig die Elementarzusammensetzung des sauerstoffhaltigen Bestandtheils des Nelkenöls, der sog. Nelkensäure oder Eugensäure auf Grund der von Ettling ausgeführten Analysen festgestellt hat, ist diese Verbindung von verschiedenen Chemikern in Untersuchung gezogen worden, um ihre Natur zu erforschen und ihr eine Stelle im System anzuweisen. Die von Liebig für die Eugensäure angenommene empirische Formel $\text{C}_{10} \text{H}_{12} \text{O}_2$, welche von allen späteren Untersuchern als richtig erkannt wurde, weist 2 Atome Sauerstoff in der Eugensäure nach und man konnte desshalb vermuthen, dass sie das Radical COOH der Carbonsäuren enthalte. Aus den Untersuchungen von Cahours geht jedoch hervor, dass die Eugensäure nur in dem Sinn den Namen einer Säure verdient, wie z. B. die Carbolsäure oder Phenylsäure. Auch die Versuche von Scheuch, nach welchen sich die Eugensäure gegen Kohlensäureanhydrid und Natrium dem Phenol ganz analog verhält, indem sie eine wirkliche Carbonsäure von der Zusammensetzung $\text{C}_{11} \text{H}_{12} \text{O}_4$ die Eugetinsäure liefert, sprechen