

509. E. Mulder: Ueber β -Amidopropionsäure und β -Guanidopropionsäure.

(Eingegangen am 18. December.)

Nach der bis jetzt befolgten Methode muss man zur Darstellung von β -Amidopropionsäure der Reihe nach Glycerin in Glycerinsäure, β -Jodpropionsäure und β -Amidopropionsäure umwandeln.

Glycerinsäure.

Dieser Körper wurde bei seiner Darstellung in rohes glycerinsaures Blei umgesetzt, welches dann beim Umkrystallisiren ein reines Produkt gab. Dabei stösst man jedoch auf eine Schwierigkeit, da dieses Salz theilweise beim Umkrystallisiren zersetzt wird und dadurch eine verhältnissmässig grosse Menge verloren geht. Nach vieler Mühe gelang es, die Bereitung des glycerinsauren Bleis so einzurichten, dass, ohne es umzukrystallisiren, ein solcher Grad von Reinheit erzielt wird, dass es zu gewöhnlichen Zwecken gebraucht werden kann. Man vermengt dazu 50 Grm. Glycerin, wie es im Handel vorkommt, in einer grossen Glasröhre innig mit 50 Grm. Wasser, stellt die Röhre in einen Keller, bringt durch eine Trichterröhre 50 Grm. rothe rauchende Salpetersäure auf den Boden, dampft nach 3—4 Tagen den Inhalt drei solcher Röhren auf einem Wasserbade langsam bis auf ungefähr 270 Grm. ein und verwahrt dann die syrupöse Masse in einer Flasche, wobei noch eine langsame Gasentwicklung stattfindet. Sechsmal diese Quantität syrupöse Masse, also $6 \times 270 = 1620$ Grm. wird jetzt in einer kupfernen, inwendig verzinnnten Schale mit 11 Liter Wasser vermengt, allmähig 2400 Grm. Bleiweiss hinzugefügt und die Masse einen Tag sich selbst überlassen. Dann wird die Schale unter Umrühren auf $61-65^{\circ}$ erwärmt und ungefähr zwei Stunden auf dieser Temperatur erhalten. Es wird decantirt, dann lässt man auskrystallisiren und fügt die Mutterlauge zur festen Masse, ersetzt das verdampfte Wasser und wiederholt die vorige Operation zum zweiten und dritten Male. Das auf diese Weise erhaltene glycerinsaure Blei ist fast farblos und braucht, zu gewöhnlichen Zwecken angewendet, nicht umkrystallisirt zu werden. Die Mutterlauge giebt beim Eindampfen nur wenig und überdiess sehr unreines glycerinsaures Blei, so dass es anzurathen ist, die letzte Mutterlauge nicht mehr zu verarbeiten. Ein Kilogramm Glycerin giebt auf diese Weise ungefähr 0.5 Klgr. glycerinsaures Blei.

β -Jodpropionsäure.

Nachdem man das glycerinsaure Blei geschlämmt hat, zersetzt man es durch Schwefelwasserstoff in einer Reihe von vier Kölbchen, deren jedes 25 Grm. Salz enthält; also werden 100 Grm. zu gleicher

Zeit zersetzt; darauf wird das Filtrat auf einem Wasserbade bei gelinder Wärme auf 100 Grm. eingedampft. Diese verhältnissmässig verdünnte Lösung erwies sich als sehr geeignet zur Darstellung von β -Jodpropionsäure (siehe Beilstein, Ann. d. Ch. u. Ph. 120, 229; 122, 366; Moldenhauer 131, 325). — In einem Kolben von ungefähr 1 Liter Inhalt werden 150 Grm. von dieser Glycerinsäure-Lösung gethan, darauf 203 Grm. Jod, und dann allmählig durch einen Trichter 26 Grm. in Schwefelkohlenstoff gelöster Phosphor hinzugefügt. Der Schwefelkohlenstoff verdampft durch die bei der Verbindung von Phosphor mit Jod freiwerdende Wärme, die Glycerinsäure wirkt auf den Kuchen von Jodphosphor ein, der allmählig verschwindet, während ein Strom von Jodwasserstoffgas entweicht. Beim Erkalten geseht das Ganze zu einem beinahe farblosen Kuchen von β -Jodpropionsäure, der mit etwas Wasser in eine Schale gebracht wird. Nach einigen Tagen hat sich alles zu einer Masse von verhältnissmässig grossen Krystallen vereinigt, die man nur mit ein wenig Wasser abzuwaschen braucht, um sie zur weiteren Verwandlung anwenden zu können. Auf diese Weise erhält man ungefähr die Hälfte der theoretischen Menge β -Jodpropionsäure. Mehr wird man in Folge vieler Nebenreactionen, die nicht zu vermeiden sind, wohl nicht erhalten können.

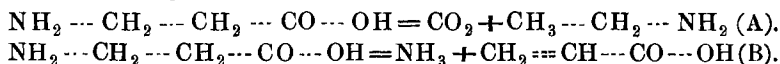
β -Amidopropionsäure.

Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzte Heintz (Ann. der Chem. u. Ph. 145, 49) β -Jodpropionsäure mit starkem Ammoniak, dampfte mit Bleiglätte ein, behandelte das Zurückbleibende mit Wasser, leitete durch das Filtrat Schwefelwasserstoff, dampfte das Filtrat theilweise ein und behandelte dieses dann mit Silberoxyd, um sogenannte Dilactamidsäure zu entfernen. Das Filtrat wurde durch Schwefelwasserstoff entsilbert, wieder filtrirt und darauf zu einer syrupösen Masse eingedampft, die nicht krystallisirte. Diese wurde wiederholt mit Aether geschüttelt, darauf mit Alkohol ausgekocht, bis die flüssige Masse pulverig geworden war, sodann in wenig Wasser gelöst und Alkohol hinzugefügt; die zuerst flüssige Abscheidung wird nach einiger Zeit krystallinisch. Diese Methode wurde etwas abgeändert. An erster Stelle wurde β -Jodpropionsäure bei gewöhnlicher Temperatur mit starkem Ammoniak behandelt; dazu wurden auf 1 Gew.-Theil β -Jodpropionsäure 20 Gew.-Theile bei gewöhnlicher Temperatur gesättigtes Ammoniak genommen. Die Lösung wird einige Wochen sich selbst überlassen, darauf mit Bleiglätte eingedampft, das Residuum mit Wasser ausgezogen, durch das Filtrat Schwefelwasserstoff geleitet und darauf das Filtrat auf einem Wasserbade eingedampft. Unter einen Exsiccator gestellt, geseht die flüssige Masse zu einen Kuchen, der so viel wie möglich zwischen Fliesspapier von

flüssigen Theilen befreit, in wenig Wasser gelöst, mit Alkohol fractionär praecipitirt, und unter einen Exsiccator gestellt wird. Das Praecipitiren mit Alkohol kann so geschehen, dass der erste Theil sich gleich krystallinisch absetzt. Dilactamidsäure habe ich nicht gefunden, auch nicht beim Erhitzen von β -Jodpropionsäure mit starkem Ammoniak; das Krystallisiren von β -Amidopropionsäure bot auch nach dieser Methode keine Schwierigkeit; bei Einwirkung von Ammoniak auf β -Jodpropionsäure bei gewöhnlicher Temperatur war die Ausbeute jedoch grösser. Die nach letzter Methode erhaltene β -Amidopropionsäure war gut krystallisirt und chemisch rein:

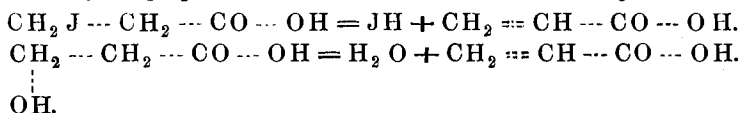
	Gefunden.	Berechnet für $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COHO}$.
C	40.4.	40.4.
H	8.0.	7.8.

Für die β -Amidopropionsäure wurde ein Schmelzpunkt von ungefähr 180° gefunden; bei Krystallisation aus Wasser ohne Alkohol wurden zuweilen ziemlich grosse Krystalle gebildet, die einen Schmelzpunkt von eben über 190° besaßen. Der Körper ist sehr löslich in Wasser, unauflöslich in Alkohol; er ist ein wenig hygroskopisch und besitzt eine schwach saure Reaction. Hervorzuheben ist der Unterschied zwischen dem was Heintz und was ich fand, betreffend das Verhalten von β -Amidopropionsäure beim sogenannten Schmelzen, das nach meinem Befinden mit der Zersetzung zusammenfällt. Diese könnte auf folgende Weise stattfinden:



Es stellte sich heraus, dass β -Amidopropionsäure nach der Formel B zersetzt wird, während dabei keine Spur Kohlensäure entsteht, noch gefärbte Zersetzungsprodukte gebildet werden. Die Acrylsäure wird theilweise als solche frei, zum grössten Theil aber wird sie, bekannten Eigenschaften dieses Körpers gemäss, in farblose, feste Produkte umgewandelt.

Aus dem Mitgetheilten geht hervor, dass β -Amidopropionsäure sich zur β -Jodpropionsäure und zur Hydracrylsäure analog verhält:



Aus den Untersuchungen von Kayser¹⁾, ausgeführt im Laboratorium von Erlenmeyer, folgt, dass sogenannte Aethylenmilchsäure mit Hydracrylsäure identisch ist.

¹⁾ „Vergleichende Untersuchung der Säure $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ aus dem Trimethylen-glycol und aus Aethylencyanhydrin.“ München, 1875.

Es besteht also mit beinahe bestimmter Gewissheit nur eine Verbindung von der Formel:

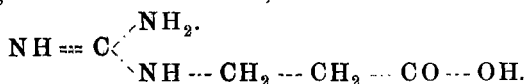


nämlich β -Amidopropionsäure, abgeleitet von β -Jodpropionsäure, wovon denn auch nur eine bestehen kann, nämlich:

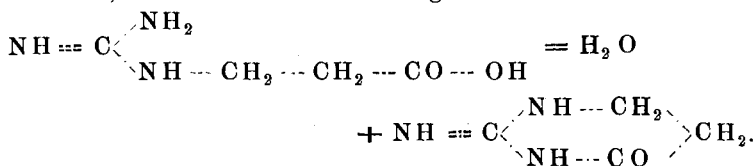


An sogenannte geometrische Isomerie braucht hier also nicht gedacht zu werden.

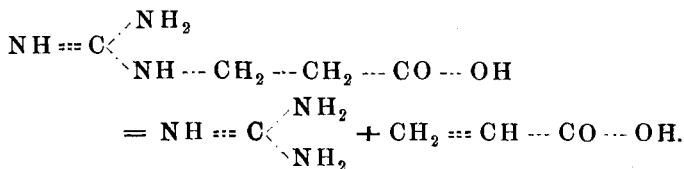
Wie es nur eine β -Amidopropionsäure giebt, wird nur eine β -Guanidopropionsäure bestehen, von der schon früher (Ber. VIII 1266) mitgetheilten Strukturformel, nämlich:



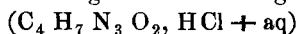
Es war der Zweck dieser Synthese zu einer geschlossenen Kette zu kommen, und zwar zuerst zu der folgenden:



Es scheint, dass beim Erhitzen von β -Guanidopropionsäure kein Wasser austritt, sondern die Zersetzung folgendermassen stattfindet:



Dann wurde eine Verbindung von β -Guanidopropionsäure mit Chlorwasserstoff dargestellt; diese erwies sich als sehr hygroskopisch und war nur in Gegenwart von vielem Alkohol in Nadeln zu krystallisiren. Erhitzt tritt bei 130—140° Wasser aus; die Analyse des ursprünglichen Körpers zeigte jedoch, dass dies Krystallwasser ist, während sich nach Zersetzung der Verbindung



nach Erhitzen mit Silbercarbonat ein krystallinischer Körper bildete, der sich wie β -Guanidopropionsäure verhielt. Beim Erhitzen von Salzsäure- β -Guanidopropionsäure über 140° tritt Zersetzung ein, und ein Schliessen der Kette scheint nicht stattzufinden.

Berichtigung.

Um Missverständnissen vorzubeugen möchte ich in Erinnerung bringen, dass ich mit der Mittheilung „Ber. VIII 1293“ nicht bezweckte,

Allantoinensäure mit Gewissheit als Zersetzungsprodukt der Uroxansäure anzugeben.

Die Bildung von Harnstoff und Glyoxalylharnstoff (siehe Medicus Ber. IX 1162) schliesst jedoch jene von Allantoinensäure (oder von einer damit isomeren Säure) nicht aus.

Utrecht, 16. December 1876.

510. Hermann W. Vogel: Untersuchungen über Weinfälschungen.

(Eingegangen am 9. December.)

Die Weinverfälschungen grossen Stils, die neuerdings in Frankreich zu Tage gekommen sind, haben die Aufmerksamkeit der Regierung daselbst erregt und zu umfassenden Untersuchungen der verfälschten Weine geführt. Eine sehr eingehende Arbeit darüber publicirt Gautier (Bulletin de la Soc. chim. paris. N. S. 25, 435, 483).

Er giebt zahlreiche Reactionen zur Erkennung der Verfälschungen, vernachlässigt aber hierbei den Gebrauch des Spectroskopes gänzlich und ein Wunder ist es daher nicht, dass die von ihm gegebenen Niederschlagsreactionen unter Umständen nur dann sichere Resultate liefern, wenn, wie er selbst sagt, man gleichzeitig Gelegenheit hat, reine unverfälschte Weine derselben Herkunft und desselben Jahrgangs daneben zu untersuchen.

Dieser Bedingung dürfte jedoch selten entsprochen werden können, namentlich von Seiten des entfernter vom Produktionsorte wohnenden Käufers oder Consumenten. Dahingegen bedarf man bei der spectroscopischen Prüfung solcher vergleichenden Untersuchungen selten oder nicht. Ich bin weit entfernt mit dem Spectroskop Alles machen zu wollen, ich betrachte es aber namentlich für vorliegende Untersuchungen als ein ganz unschätzbares Hilfsmittel.

Ich habe bereits bei meiner früheren Publikation über Weinuntersuchungen auch andere als spectroscopische Reactionen mit benutzt und die Prüfung derselben an neueren mir von der bekannten Firma Schlumberger in Wien gelieferten reinen Vöslauer Rothweinen verschiedener Jahrgänge und an reinen Meissnern, den ich Herrn Bidtel in Meissen verdanke, fortgesetzt, ferner aber auch die neuerdings empfohlenen Kennzeichen für echte Weine, den alkoholischen Extrakt blauer Weinbeerenhäute und ein in der Meissner Gegend sehr beliebtes Färbungsmittel für Weine d. i. die dunkle Beere von *Ligustrum vulgare* einer Untersuchung unterzogen.

Man hat die Schädlichkeit der Weinfärbungsmittel vielfach unterschätzt. Erst neuerdings ist nachgewiesen worden, dass u. A. Rosanilin in der That nachtheilig auf den Körper wirkt, selbst wenn es arsenfrei (Ritter u. Felz); auch harmlose Farbstoffe wie Heidel-