

Aethylisatoxim fort, welches ebenfalls auch nach längerem Kochen mit Natronlauge selbst durch Kohlensäure sofort unverändert wieder ausgefällt wird, was wohl kaum stattfinden würde, wenn die Bildung eines Derivats der Isatinsäure eingetreten wäre. Man ist daher zu der Annahme berechtigt, dass durch den Eintritt der Oximgruppe die Festigkeit des Isatinringes Alkalien gegenüber bedeutend vergrößert wird.

329. E. Schulze und J. Barbieri: Ueber Bildung von Phenylamidopropionsäure beim Erhitzen von Eiweissstoffen mit Salzsäure und Zinnchlorür.

(Eingegangen am 9. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In früheren Publicationen ¹⁾ haben wir eine aus Keimpflanzen abgeschiedene, nach der Formel $C_9H_{11}NO_2$ zusammengesetzte Amidosäure beschrieben, welche nach ihrem Verhalten als eine Phenylamidopropionsäure betrachtet werden muss und sehr wahrscheinlich mit dem von E. Erlenmeyer und A. Lipp ²⁾ synthetisch dargestellten Phenylalanin (Phenyl- α -amidopropionsäure) identisch ist. Es ist uns gelungen, eine mit dieser Amidosäure in den Eigenschaften vollständig übereinstimmende Substanz aus den Produkten zu isoliren, welche bei Zersetzung eines vegetabilischen Eiweissstoffs mittelst Salzsäure erhalten wurden.

Die Details der Darstellung werden wir in einer ausführlicheren Publication mittheilen; an dieser Stelle beschränken wir uns auf folgende kurze Angaben: Von der Eiweisssubstanz der Kürbissamen ³⁾ wurde eine Quantität von circa 2 kg unter Befolgung der von Hlasiwetz und Habermann gegebenen Vorschriften durch Kochen mit Salzsäure und Zinnchlorür zersetzt. Die so erhaltene Flüssigkeit lieferte, nachdem sie vom Zinn und von der Salzsäure befreit worden war, beim Eindunsten zuerst eine Ausscheidung von Tyrosin; dann erfolgten Krystallisationen, welche ohne Zweifel hauptsächlich aus Leucin bestanden, aber andere Amidosäuren beigemischt enthielten. Die letzten dieser Krystallisationen wurden für sich gesammelt, durch Umkrystallisiren gereinigt, dann in Wasser gelöst, die Lösung in der Hitze mit Kupferoxydhydrat nahezu gesättigt. Die zum Theil schon

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1785; Journ. f. pr. Chem. [2] 27, 337.

²⁾ Diese Berichte XV, 1006.

³⁾ Dargestellt aus den entschälten und entfetteten Kürbissamen nach der Methode von Ritthausen.

in der Wärme, reichlicher beim Erkalten sich abscheidenden Kupferverbindungen wurden durch Filtriren von der blauen Mutterlauge getrennt, dann in Wasser aufgeführt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelkupfer ablaufende Amidosäuren-Lösung unterwarfen wir einer fraktionirten Ausfällung mit Kupferacetat. Die oben erwähnte Amidosäure geht vorzugsweise in die zuerst erhaltenen Niederschläge ein und kann durch Wiederholung der fraktionirten Fällung von den Beimengungen getrennt werden.

Die aus dem Kupfersalz abgeschiedene Säure krystallisirte ebenso wie die aus Keimpflanzen erhaltene Phenylamidopropionsäure in glänzenden kleinen Blättchen, welche sich leicht in heissem, ziemlich schwer in kaltem Wasser, wenig in Weingeist lösten. Für die Analyse verwendeten wir zwei verschiedene Präparate, welche aus zwei nacheinander erhaltenen Fraktionen des Kupferniederschlags abgeschieden worden waren. Die dabei erhaltenen, unter sich nur wenig differirenden Resultate sind mit den der Formel $C_9H_{11}NO_2$ entsprechenden Werthen im Folgenden zusammengestellt ¹⁾:

| | Berechnet für $C_9H_{11}NO_2$ | Gefunden | |
|---|----------------------------------|----------|------------|
| | | I. | II. |
| C | 65.45 | 65.15 | 64.93 pCt. |
| H | 6.67 | 7.13 | 7.11 » |
| N | 8.45 | — | — » |
| O | 19.43 | — | — » |
| | 100.00. | | |

Wurde der heissen, wässrigen Lösung der Krystalle eine Kupferacetatlösung zugesetzt, so schied sich sofort in blassblauen Krystallschuppen eine im Aussehen mit dem Kupfersalz der Phenylamidopropionsäure übereinstimmende Kupferverbindung aus, deren Zusammensetzung der Formel $(C_9H_{10}NO_2)_2Cu$ entsprach.

| | Berechnet für $(C_9H_{10}NO_2)_2Cu$ | Gefunden | |
|----|--|----------|-------------------------|
| | | I. | II. |
| Cu | 16.2 | 15.9 | 15.8 pCt. ²⁾ |

Nach unseren früheren Untersuchungen zeigt die aus den Lupinenkeimlingen abgeschiedene Phenylamidopropionsäure bei der trockenen Destillation ein charakteristisches Verhalten. Sie liefert dabei einen leichtflüchtigen Körper, welcher sich in der Vorlage in öligen, beim Erkalten fest werdenden Tropfen absetzt und einen gelben, geschmol-

¹⁾ Die Differenzen zwischen den gefundenen und den berechneten Werthen können vielleicht dahin gedeutet werden, dass den untersuchten Präparaten noch eine ganz geringe Leucinmenge beigemischt war.

²⁾ Das für die Analyse benutzte Präparat war über Schwefelsäure getrocknet worden.

zenen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Rückstand (welcher jedoch bei starker Steigerung der Temperatur sich ebenfalls verflüchtigt). Der in die Vorlage übergegangene Körper löst sich in Salzsäure unter Kohlensäure-Entwicklung; fügt man zur Lösung Platinchlorid zu, so scheidet sich ein hellgelber Niederschlag aus, welcher das Platindoppelsalz einer Base $C_9H_{11}N$ ist; dieses Salz löst sich wenig in Weingeist, ziemlich leicht in kochendem Wasser; beim Erkalten scheiden sich aus dieser Lösung orangegelbe, glänzende Krystallblättchen aus. Der beim Erhitzen der Amidosäure hinterbleibende, krystallinisch erstarrende Rückstand schliesst einen Körper ein, welchen wir als Phenyllactimid (= C_9H_9NO) bezeichnet haben; derselbe löst sich in kochendem Weingeist und krystallisiert daraus beim Erkalten in feinen Nadeln.

Ganz die gleichen Produkte lieferte die aus der Eiweisssubstanz der Kürbissamen erhaltene Amidosäure beim Erhitzen. Das Platindoppelsalz der dabei entstandenen flüchtigen Base, welches sowohl im Aussehen wie im Verhalten gegen Lösungsmittel mit dem früher untersuchten übereinstimmte, gab bei der Analyse Zahlen, welche der Formel $2(C_9H_{11}N, HCl)PtCl_4$ entsprechen, wie die folgende Zusammenstellung zeigt.

| | Berechnet | Gefunden | | | |
|----|---------------------|----------|-------|-------|------|
| | | I. | II. | III. | pCt. |
| C | 29.47 | 29.68 | — | — | › |
| H | 3.68 | 4.10 | — | — | › |
| N | 4.30 | — | — | — | › |
| Pt | 29.86 ¹⁾ | — | 29.87 | 29.67 | › |
| Cl | 32.69 | — | — | — | › |
| | 100.00. | | | | |

Der beim Erhitzen der Amidosäure hinterbliebene Rückstand löste sich in kochendem Weingeist; aus der Lösung schieden sich beim Erkalten feine Nadeln aus, welche nach dem Abfiltriren und Trocknen eine weisse, verfilzte Masse bildeten. Sie schmolzen bei circa 280° und sublimirten bei starker Steigerung der Temperatur (bei raschem Erhitzen trat Styrolgeruch auf). Sie lösten sich nicht oder nur wenig in Wasser, Kalilauge, verdünnter Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure, leicht in kochender concentrirter Salpetersäure (die Lösung lieferte beim Erkalten eine Ausscheidung von feinen Nadeln). Genau das gleiche Verhalten zeigte das aus der Phenylamidopropionsäure (aus Lupinenkeimlingen) dargestellte Phenyllactimid.

Bei der Oxydation der Amidosäure vermittelt Kaliumdichromat und Schwefelsäure entstand Benzoesäure (während des Erhitzens trat der Geruch des Benzaldehyds auf).

Gestützt auf die im Vorigen mitgetheilten Versuchsergebnisse können wir die aus der Eiweisssubstanz der Kürbissamen dargestellte

¹⁾ Pt = 194.46 (nach Seubert).

Amidosäure für identisch mit der aus den Lupinenkeimlingen ab-
geschiedenen Phenylamidopropionsäure erklären.

Auch aus dem Amidosäuregemenge, welches wir aus der Eiweiss-
substanz der Lupinensamen bei der Zersetzung durch Salzsäure unter
Zinnchlorürzusatz erhielten, haben wir nach dem oben angegebenen
Verfahren Phenylamidopropionsäure zu isoliren gesucht. Wir sind hier
nicht ganz zum Ziel gelangt (vermuthlich nur deshalb, weil die von
uns in Arbeit genommene Materialmenge nicht gross genug war)¹⁾,
haben aber doch Präparate erhalten, welche ihrer Zusammensetzung
und ihrem Verhalten nach als Gemenge von Phenylamidopropionsäure
und Leucin angesehen werden können (die Quantität derselben reichte
nicht hin, um die fraktionirte Ausfällung mit Kupferacetat öfter wieder-
holen zu können)²⁾.

Wir wollen nicht unterlassen, schliesslich noch auf die Ueber-
einstimmung aufmerksam zu machen, welche zwischen den Resultaten
unserer Untersuchungen und den von F. Tiemann über die Zusammen-
setzung des bei der Eiweisspaltung entstehenden Amidosäuregemenges
in diesen Berichten (XIII, 385) ausgesprochenen Vermuthungen statt-
findet³⁾.

Zürich. Agrikulturchem. Laboratorium des Polytechnikums.

**330. F. Krafft: Zur Darstellung von Alkoholen, insbesondere
über normalprimären Decylalkohol $C_{10}H_{22}O$, Dodecylalkohol
 $C_{12}H_{26}O$, Tetradecylalkohol $C_{14}H_{30}O$, Hexadecylalkohol $C_{16}H_{34}O$
und Octadecylalkohol $C_{18}H_{38}O$.**

(Eingegangen am 10. Juli.)

Frühere Mittheilungen über Versuche mit hochmolekularen Säuren
und Kohlenwasserstoffen der Fettreihe müssen zur Abrundung des
Beobachtungsfeldes durch die Einführung in das Studium der jene
zwei Körpergruppen innig verbindenden Alkohole ergänzt werden.
Bis jetzt ist der »Cetylalkohol« für eine Folge von gegen zwanzig

¹⁾ Es wurden nur circa 600 g Eiweisssubstanz in Arbeit genommen.

²⁾ Der Eine von uns hat darüber auf der Naturforscherversammlung in
Eisenach eine Mittheilung gemacht (vergl. Tageblatt dieser Versammlung, letzte
Nummer, S. 168).

³⁾ Bei Fortsetzung unserer Arbeit werden wir u. A. zu ermitteln suchen,
ob etwa auch unter den Produkten, welche der Leim beim Erhitzen mit Salz-
säure liefert, Phenylamidopropionsäure sich findet. Nach den Untersuchungen
von Schlieper (Ann. Chem. Pharm. 59, 1) und Guckelberger (ebendaa.
64, 39) liefert der Leim bei der Oxydation neben anderen Produkten Benzoë-
säure.