

Schliesslich wurde noch der Theil A' der Destillation unterworfen, um seine Reinheit zu erproben; es ergab sich:

bei 56° beständig . . .	29.8 g	}	37.7 g
von 56 zu 57° . . .	6.4 g		
von 57 zu 58° . . .	1.5 g		
Rest und Verlust	8.8 g		
	46.5 g.		

3. Versuch. Ein Gemisch bestehend aus 50 g Benzol (Sdp. 80 bis 81°; Schmp. + 2.4°) und 50 g Toluol (109—110°) gab bei einer einzigen Destillation:

80—85°	39.1 g
Rest	57 g
Verlust	3.9 g
	100.0 g.

Der Theil 80—85° war krystallisirbar und schmolz bei — 2.8°.

Diese drei Versuche wurden mit dem abgebildeten Apparat (Seite 2642) vorgenommen; derselbe ist 0.42 m hoch, vom Pfropfen bis zur Thermoterkugel gerechnet. Ein kleinerer Apparat, von demselben Durchmesser aber nur 0.25 m hoch, ermöglichte noch die Trennung einer bedeutenden Menge Propylenchlorid aus dem sehr verwickelten Gemenge, welches man durch Einleiten von Chlor in Orthopropylchlorid bei Sonnenlicht bekommt. Das Produkt siedete bei 94 bis 95° und enthielt Cl = 62.87 pCt. anstatt 62.83 pCt. berechnet.

Brüssel, den 26. Oktober 1883.

480. Alfred Einhorn: Ueber das Orthonitrophenyl- β -Alanin.

[Mittheil. aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 31. October.)

Als ich kürzlich das Lacton der Orthonitrophenyl- β -Milchsäure¹⁾ beschrieb, theilte ich gleichzeitig mit, dass dasselbe beim Erwärmen mit Alkalilauge oder Barytwasser sich mit Leichtigkeit in die Salze der Oxysäure überführen lässt.

Ganz anders als gegen Alkalien und alkalische Erden verhält sich das β -Lacton unter sonst ganz gleichen Umständen dem Ammoniak gegenüber.

Erwärmt man nämlich das fein gepulverte Lacton mit Ammoniak im Wasserbade, so löst sich dasselbe nach und nach auf, und beim

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2203.

Erkalten scheiden sich nun aus der Flüssigkeit weisse Krystalle ab, welche sich sowohl aus heissem Wasser als aus Alkohol umkrystallisiren lassen und dann in feinen Nadeln erhalten werden, welche bei 197° unter Blaufärbung schmelzen.

Die Analyse dieser neuen Verbindung ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{10}N_2O_4$
C	51.46	51.42 pCt.
H	5.56	4.76 »
N	13.67	13.33 »

Hieraus folgt, dass dieselbe durch Aufnahme eines Moleküls Ammoniak aus dem Lacton entstanden ist. Diese Bildungsweise machte es wahrscheinlich, dass der vorliegende Körper das Orthonitrophenyl- β -alanin ist. Mit dieser Annahme stimmen jedoch seine Eigenschaften insofern nicht überein, als derselbe weder im Stande ist Metallsalze zu bilden, noch fähig ist mit Säuren Verbindungen einzugehen, ein Verhalten, welches mit der herrschenden Ansicht über die Constitution der Amidosäuren nicht vereinbar ist und welches mich veranlasste, nach einer anderen für die Bildung von Amidosäuren allgemeinen Methode auch das Orthonitrophenyl- β -alanin herzustellen, um es mit der aus dem Lacton erhaltenen Substanz zu vergleichen. Bei diesem Versuch ging ich von der Orthonitrophenyl- β -brompropionsäure aus, welche in fein zerriebenem Zustande in überschüssiges, wässriges Ammoniak von gewöhnlicher Temperatur eingetragen wurde; es findet sofortige Lösung statt, indem sich zunächst das Ammoniaksalz der bromhaltigen Säure bildet, was sich dadurch beweisen lässt, dass beim sofortigen Versetzen der klaren Flüssigkeit mit einer Mineralsäure die unveränderte, gebromte Säure wieder ausfällt; lässt man die ammoniakalische Lösung jedoch kurze Zeit stehen, so trübt sie sich nach und nach und bald ist dieselbe angefüllt mit einem Brei glänzender Krystallblättchen, welche abfiltrirt, aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt wurden. Der Körper wird so in Form von Nadeln erhalten, welche bei 197° unter Blaufärbung schmelzen.

Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{10}N_2O_4$
C	51.59	51.67	51.42 pCt.
H	4.90	5.06	4.76 »
N	13.66	—	13.33 »

Diese Zahlen einerseits und ferner die zur Anwendung gelangte Darstellungsweise machen es unzweifelhaft, dass hier das Orthonitrophenyl- β -alanin vorliegt.

Ausser in Alkohol und Wasser ist dasselbe noch leicht in Aceton und Eisessig löslich, schwerer jedoch in Aether, Chloroform, Ligroin und Schwefelkohlenstoff.

Versucht man die Verbindung durch Behandlung mit verdünnter Sodalösung in ein Salz zu verwandeln, so beobachtet man, dass dieselbe sich beim Erwärmen darin nicht leichter als in Wasser löst und beim Erkalten unverändert wieder auskrystallisirt. Ebenso wenig ist es möglich, durch Kochen mit der von der Theorie vorgeschriebenen Menge Natronlauge oder Barytwasser sei es in wässriger oder in alkoholischer Lösung Salze herzustellen. Beim Erwärmen mit diesen Reagentien findet stets eine theilweise Zersetzung unter Bildung von Ammoniak statt.

Das im Allgemeinen für Amidosäuren so charakteristische Kupfersalz lässt sich ebenfalls nicht herstellen, dasselbe gilt vom Silbersalz. Nicht glücklicher fielen die zahlreichen Versuche aus, welche ich angestellt habe, um vermittelt Säuren zu Salzen der vorliegenden Verbindung zu gelangen; sowohl aus verdünnter Salzsäure, welche sie nur beim Erwärmen löst, als aus concentrirter, welche dies schon in der Kälte bewerkstelligt, krystallisirt sie unverändert aus. In ziemlich concentrirter Schwefelsäure, welche aus gleichen Theilen Säure und Wasser besteht, löst sie sich in der Kälte; lässt man die Lösung jedoch stehen, so findet vollständige Zersetzung unter Blaufärbung statt. Erwärmt man die Verbindung mit reiner concentrirter Schwefelsäure, so erhält man sofort eine blaue Lösung, aus welcher sich beim Eintragen in Wasser Flocken eines blauen Farbstoffes ausscheiden, der seinen Reaktionen nach Indoïn ist.

Trotzdem die vorliegende Verbindung so merkwürdig indifferenten Natur ist, vermag sie den Einwirkungen der salpetrigen Säure nicht zu widerstehen; denn sie geht beim Kochen mit derselben vollständig in die Orthonitro- β -Milchsäure über.

Die sämmtlichen hier von der aus der Brompropionsäure durch Behandlung mit Ammoniak erhaltenen Verbindung mitgetheilten Eigenschaften stimmen vollständig überein mit denjenigen des Körpers, welcher aus dem Lacton durch Erwärmen mit Ammoniak entsteht; somit ist die Identität dieser beiden Substanzen vollständig bewiesen.

Acetylverbindung.

Erwärmt man das Orthonitrophenyl- β -Alanin circa 2 Stunden lang mit Acetylchlorid, so erhält man äusserst geringe Mengen der Acetylverbindung; eine quantitative Ausbeute derselben bekommt man jedoch leicht, wenn man das Alanin bei Siedetemperatur in Essigsäureanhydrid vollständig zur Lösung bringt, hierauf das Lösungsmittel abdestillirt, und nun die gebildete Verbindung sich abscheiden lässt. Aus Alkohol krystallisirt sie nach dem Reinigen mit Thierkohle in prächtig ausgebildeten Prismen, welche bei 141—142° schmelzen.

Die Verbrennung beweist, dass hier wirklich ein Acetylderivat vorliegt.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{12}N_2O_5$
C	52.74	52.38 pCt.
H	4.79	3.96 »
N	11.77	11.1 »

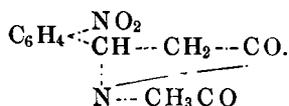
Die Eigenschaften dieser Verbindung sind fast vollkommen denen der nicht substituirten Substanz gleich, sie wird von heissem Wasser ohne Zersetzung aufgenommen und krystallisirt aus demselben unverändert aus. In kalter Sodalösung und Alkalilauge ist sie unlöslich, kocht man sie jedoch mit letzterer, so findet unter Abspaltung der Acetylgruppe eine Rückbildung von Orthonitrophenyl- β -Alanin statt. Es gelingt weder durch Kochen der Acetylverbindung mit Kupferoxydhydrat noch mit Silberoxyd Salze dieser Metalle herzustellen; in kalter Salzsäure ist die vorliegende Verbindung nicht löslich, beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure findet eine vollständige Auflösung derselben statt, die Flüssigkeit färbt sich hierbei blau und es tritt ein intensiver Geruch nach Essigsäure auf.

Lactam des Orthonitrophenyl- β -Acetylalanins.

Wenn man das Alanin circa 3 Stunden lang mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler kocht, letzteres dann abdestillirt und den erstarrten krystallinischen Rückstand aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, so scheiden sich nach dem Reinigen mit Thierkohle reichliche Mengen verfälschter Nadeln aus der Lösung ab. Dieselben schmelzen bei 172° und geben bei der Analyse folgendes Resultat:

	Gefunden		$C_{11}H_{10}N_2O_4$ verlangt
C	56.37	56.29	56.41 pCt.
H	4.86	4.62	4.27 »
N	12.58	12.55	11.96 »

Erwärmt man diese Verbindung mit concentrirter Schwefelsäure, so färbt sich die Lösung blau und es tritt der Geruch nach Essigsäure auf; ein Beweis dafür, dass der Körper die Acetylgruppe enthält. Aus diesem Grunde und in Folge des analytischen Resultates, welches uns ersehen lässt, dass die neue Verbindung ein Molekül Wasser weniger enthält als das acetylrte Alanin, ist wohl als erwiesen anzunehmen, dass sie das acetylrte Lactam des Orthonitrophenyl- β -Alanins ist, dem die nachstehende Formel zukommt:



Diese neue Verbindung ist Alkalien gegenüber selbst nicht mehr in der Kälte indifferent; schon bei Behandlung mit verdünnter Natronlauge zersetzt sie sich; es entwickelt sich hierbei Ammoniak und es entsteht eine klare Lösung, welche auf Zusatz von Mineralsäuren einen festen Körper ausfallen lässt, der durch seinen Schmelzpunkt sowohl, als durch sein ganzes chemisches Verhalten leicht als Ortho-nitrozimmtsäure identificirt werden kann.

Lactam des Orthonitrophenyl- β -alanins.

Verfährt man bei der Darstellung des eben beschriebenen acetylrten Lactams in der Weise, dass man gleiche Mengen Alanin und essigsaures Natron während der angegebenen Zeit mit Essigsäureanhydrid kocht, dieses dann abdestillirt, den erstarrten Rückstand zur Entfernung des Natriumacetats mit Wasser behandelt und die restirende feste Masse aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, so scheidet sich das acetylrte Lactam fast vollständig ab. Die alkoholische Lösung enthält jedoch noch geringe Mengen eines zweiten Körpers, der beim Verdunsten des Alkohols zurückbleibt. Auf diese Weise hergestellt, ist die neue Verbindung immer noch verunreinigt durch die Acetverbindung; von letzterer lässt sie sich am einfachsten dadurch befreien, dass man das Rohprodukt mit ganz verdünnter Natronlauge kocht; hierbei wird der verunreinigende Körper zerstört, seine Spaltungsprodukte gehen in Lösung über und nach dem Erkalten lässt sich die gereinigte Verbindung abfiltriren. Dieselbe krystallisirt in glashellen, durchsichtigen Prismen, welche das Licht stark brechen und bei circa 80° schmelzen, vorher jedoch schon erweichen. — Im Zustande vollständiger Reinheit habe ich diesen Körper noch nicht unter Händen gehabt, da die beschriebene Methode nur sehr schlechte Ausbeuten desselben giebt; die folgenden Analysen deuten jedoch darauf hin, dass der Körper wahrscheinlich das Lactam des Orthonitrophenyl-

β -Alanins ist, dem die Formel $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \vdots \\ \text{CH} \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{CO} \\ \vdots \\ \text{NH} \end{array}$ zukommen

würde.

	Gefunden	$C_9H_8N_2O_3$ verlangt
C	58.1	56.25 pCt.
H	4.44	4.16 »
N	14.42	14.58 »

In ziemlich viel heissem Wasser ist dieses Lactam löslich und lässt sich daraus umkrystallisiren; Alkalien sowohl als Säuren verändern dasselbe nicht. — Ich bin momentan damit beschäftigt, eine

Methode ausföndig zu machen, welche eine reichlichere Ausbeute dieser Verbindung giebt und hoffe in einem der nächsten Hefte über die vollkommen reine Substanz noch weitere Angaben machen zu können.

Theoretische Bemerkungen.

Das eigenthümliche Verhalten des Orthonitrophenyl- β -alanins gegen Säuren und Alkalien ist mit den herrschenden Ansichten über die Natur der Amidosäuren nicht in Einklang zu bringen. Von einer Verbindung, welche sowohl eine freie Amido- als eine freie Carboxylgruppe enthält, müssen wir erwarten, dass sie sich sowohl mit Säuren vereint, als mit Metallen verbindet. Zur Erklärung der auffallenden Passivität der vorliegenden Verbindung sind nur zwei Möglichkeiten vorhanden.

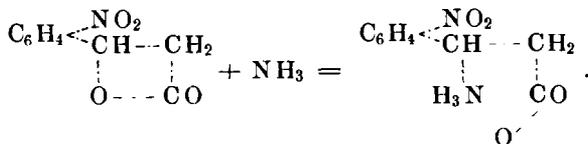
Entweder sind in dem Körper noch andere Atomgruppen enthalten, welche den glycoollartigen Charakter desselben dadurch ändern, dass sie die für die Amidosäuren charakteristischen Gruppen beeinflussen, wie das in ähnlicher Weise z. B. bei den Amidophenolen der Fall ist, welche sich bekanntlich nicht mehr mit Basen vereinen, oder der vorliegende Körper ist überhaupt gar keine Amidosäure. Was nun die erst genannte Möglichkeit angeht, so ist zunächst das Verhalten der entsprechenden nicht nitrirten Verbindung, der Phenylamidopropionsäure, welche Posen¹⁾ zuerst hergestellt hat, in Betracht zu ziehen. Mit basischen Körpern verbindet sich auch diese Substanz nicht; jedoch lässt sich unter ganz bestimmten Vorsichtsmassregeln noch ein salzsaures Salz derselben gewinnen. Hieraus geht hervor, dass die Eigenschaften dieses Körpers denen seiner nitrirten Verbindung schon sehr nahe kommen und es daher unwahrscheinlich ist, dass dieselben in der oben genannten Weise durch den Eintritt der Nitrogruppe modificirt werden. Dass eine derartige Beeinflussung nicht stattfindet, erhellt ferner daraus, dass selbst die acetylrte Nitrophenylamidopropionsäure unfähig ist sich mit Basen zu vereinen. Die Indifferenz der in Betrachtung gezogenen Verbindungen kommt jedoch keineswegs allen aromatischen Amidosäuren zu, denn die Phenylamidoessigsäure verbindet sich z. B. leicht mit Basen und mit Säuren und von der Phenylamidopropionsäure von Schulze und Barbieri²⁾ ist sowohl eine Kupfer- als eine Salzsäureverbindung bekannt.

Diese Auseinandersetzungen führen zur Erkenntniss, dass der vorliegende Körper keine Amidosäure ist. Die leichte Entstehung der Verbindung beim Behandeln des Lactons der Orthonitrophenyl- β -milchsäure mit Ammoniak einerseits und ihr chemisches Verhalten

1) Ann. Chem. Pharm. 195, 144.

2) Diese Berichte XIV, 1785.

andererseits liefern den Beweis dafür, dass dieselbe ein inneres Salz ist und gemäss folgender Gleichung gebildet wurde:



In dem Orthonitrophenyl- β -alanin ist der Stickstoff fünfwerthig, wie in allen Ammoniaksalzen. — Die eben erörterte Auffassungsweise der vorliegenden Verbindung, zu der das Experiment geführt hat, ist keineswegs neu. Strecker¹⁾ hat schon im Jahre 1868 darauf aufmerksam gemacht, dass sich im Glycocoll und ähnlichen Körpern der saure und basische Theil dieser Verbindungen wahrscheinlich mit einander vereinen und sich gegenseitig sättigen. Wenn auch die vorstehende Arbeit den Beweis für die Richtigkeit der Strecker'schen Ansicht an einer complicirt zusammengesetzten Verbindung liefert, so scheint es doch sehr wahrscheinlich zu sein, dass auch die Constitution der niederen Glieder aus der Reihe dieser Substanzen eine analoge ist²⁾.

Der Grund, dass diese Verbindungen ein so merkwürdig verschiedenes Verhalten zeigen, scheint in ihren Festigkeitsverhältnissen zu liegen. Von diesem Gesichtspunkt aus betrachtet hat es durchaus nichts Befremdendes, dass die niederen Glieder dieser Klasse von Verbindungen sowohl aus der aliphatischen als der aromatischen Reihe unter dem Einfluss von Säuren und Basen leichter verändert werden als die höheren, indem ihr nur locker geschlossener Atomring gesprengt wird und eine kettenförmige Verbindung der Atome eintritt.

Ein Beispiel für die vollständige Unfähigkeit, mit den erwähnten Reagentien Salze zu bilden, liefert in der aliphatischen Reihe die Amidoarachinsäure Tassinari's³⁾, und in der aromatischen das Orthonitrophenyl- β -alanin.

Ich bin damit beschäftigt, die Einwirkung von Dimethylamin auf das Lacton der Orthonitrophenyl- β -milchsäure und auf die Orthonitrophenyl- β -brompropionsäure zu studiren.

München, im October 1883.

¹⁾ Zeitschr. für Chem. N. F. Bd. IV, 439.

²⁾ Erlenmeyer hat in seinem neuen Lehrbuch für das Alanin s. s. w. derartige Formeln adoptirt.

³⁾ Diese Berichte XI, 2031.