

Von Amidon zweibasischer und hexavalenter Säuren kennt man die Amide der Schleimsäure (Malaguti 1846) und der Zuckersäure (Heintz 1859). Von Amidon einbasischer polyvalenter Säuren ist das Gallamid (Knop 1852) das einzige bis jetzt bekannte Glied.

Florenz, Universitätslaboratorium.

99. Hugo Schiff: Ueber Oxaldiamidopropionsäure.

(Eingegangen am 25. Februar.)

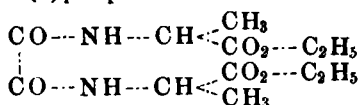
Es ist bereits in diesen Berichten XVII. 403 und 1033 angegeben worden, dass bei Einwirkung von Oxaläther auf Alanin, unter allmählicher Entwicklung von Kohlensäure und neben einer starken nicht krystallisirbaren Säure, eine gut krystallisirte, 49.9 pCt. C, 7.0 pCt. H, 10.2 pCt. N enthaltende Verbindung entsteht, welche nicht ganz constant bei 135—138° schmilzt, sich dabei etwas zersetzt und beim Erhitzen mit starker Kalilauge Aethylamin entwickelt.

Setzt man dem Oxaläther 5 bis 10 pCt. Alkohol zu, so erfolgt die Einwirkung auf das Alanin zwar langsamer, aber die Entwicklung von Kohlensäure reducirt sich auf ein Minimum und die entstehende krystallisirte Verbindung verliert dann die Eigenschaft mit Leichtigkeit Aethylamin abzugeben. Diese letztere Eigenschaft kommt einer geringen Menge einer eigenthümlichen Verbindung zu, nach deren Elimination die Krystalle zwischen 135° und 142° schmelzen und sich nun deutlich als aus zwei sehr ähnlichen (isomeren) Körpern bestehend zu erkennen geben. Ihre Trennung gelingt nur schwierig durch Reihen langwieriger fraktionirter Krystallisationen, zuerst aus Aether, dann aus Alkohol. Der hierin schwerer lösliche geringere Antheil (10—12 pCt.) scheidet sich in langen, glänzenden, bei 152—154° schmelzenden Nadeln ab, während der grössere Antheil in mehr blättrigen, weniger glänzenden, constant bei 125—127° schmelzenden Krystallen anschiesst. Aus siedendem Wasser krystallisiren beide in langen Nadeln, welche darin in der Kälte wenig löslich sind.

Die Analysen der beiden Substanzen führen identisch zu

49.7 C 7.0 H 9.9 N

also dieselben früher für die nicht getrennten Verbindungen erhaltenen Zahlen. Das Verhalten entspricht demjenigen eines Diäthyläthers einer Oxaldiamido(α)propionsäure:



wofür sich 50 pCt. C, 6.95 H und 9.72 N berechnet. Mit verdünnter Salzsäure einige Zeit gekocht, entsteht aus beiden Verbindungen Alkohol (und Aethylchlorid), Oxalsäure und salzsaures Alanin. Durch Kupferhydroxyd wurde das unlösliche Kupferoxalat und das sehr lösliche Kupferchlorid von dem nur mässig löslichen Alaninkupferoxyd getrennt.

Der grösste Theil des Alanins verwandelt sich bei Einwirkung des Oxaläthers in die bereits erwähnte, nicht krystallisirende Säure; auch ihre Salze krystallisiren schlecht und sind sehr löslich. Mehrfache Analysen der Baryumsalze lassen schliessen, dass diese Säure mehrere Verbindungen enthält. Eine kleinere Menge eines besser krystallisirten Baryumsalzes deutet auf die Gegenwart auch des Monoäthyläthers der Oxaldiamidopropionsäure. Der oben erwähnte, mit Kalilauge leicht Aethylamin gebende Körper scheint das Aethylamid dieses Monoäthyläthers (wiederum mit 50.1 pCt. C und 7.3 pCt. H) zu sein. Jedenfalls besteht aber ein Hauptantheil aus zwei Modificationen der Oxaldiamidopropionsäure. Löst man die Säure in Alkohol und sättigt mit Salzsäure, so geseht die Lösung alsbald zu einem farblosen Krystallbrei und die Krystalle sind nichts anderes als die beiden oben besprochenen isomeren Aether. Die Aethernatur der Krystalle und die Zugehörigkeit der Säure ist hierdurch gleichzeitig bewiesen.

Bei der Aetherification der Säure wird ein Theil derselben zersetzt und bei Verarbeitung der Produkte konnte Alanin in grösseren harten Krystallen erhalten werden, deren Form später bestimmt werden soll.

Anilin wirkt auf Alanin selbst bei längerem Kochen nicht im Geringsten ein; aber die obigen Aether werden durch Anilin in Oxaldianilid und in Anilinderivate des Alanins zerlegt. Es sind gut krystallisirte farblose Verbindungen, deren Untersuchung noch nicht beendigt ist.

Sämmtliche bei der Zersetzung der Oxaldiamidopropionsäure und ihrer Aether abgeschiedenen Alanine gaben das für das α -Alanin charakteristische wasserfreie Kupfersalz, wie es auch das zu den Arbeiten benutzte Alanin lieferte. Eine etwaige theilweise Umwandlung in β -Alanin bleibt hierdurch ausgeschlossen. Ich kann vorerst keine Thatsachen vorlegen, welche genügend wären, die Isomerie der beiden krystallisirten Aether zu erklären, ich hoffe aber, die Natur dieser Isomerie im Verfolge dieser Untersuchungen feststellen zu können.

Florenz, Universitätslaboratorium.
