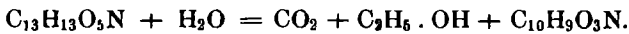
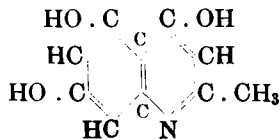


Die Verseifung ging also unter gleichzeitiger Kohlensäureabspaltung vor sich.



In dem Körper liegt wahrscheinlich das Py-3-Bz-2.4-trioxychinaldin vor:



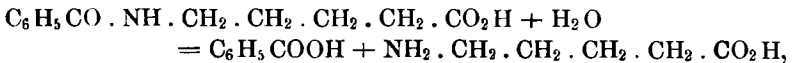
Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

147. H. Salkowski: Ueber δ -Amidovaleriansäure.

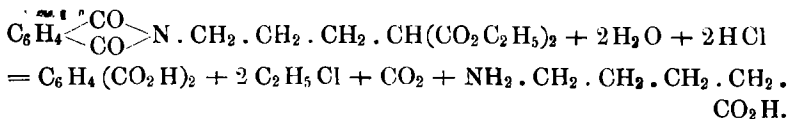
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Kgl. Akademie zu Münster i/W.]

(Eingegangen am 2. April.)

Vor einer Reihe von Jahren¹⁾ beschrieben mein Bruder und ich eine Amidosäure von der Formel $C_5H_{11}NO_2$, welche aus den Fäulnissproducten von Fibrin und Fleisch isolirt worden war. Diese Verbindung, die besonders durch ein sehr schön krystallisirendes Golddoppelsalz, $C_5H_{11}NO_2, HCl, AuCl_3 + H_2O$, charakterisirt war, erwies sich als verschieden von allen damals bekannten, isomeren Amidovaleriansäuren. Acht Jahre später²⁾ wiesen Gabriel und Aschan nach, dass sie mit der δ -Amidovaleriansäure (Homopiperidinsäure) identisch sei, welche in der Zwischenzeit von Schotten³⁾ synthetisch dargestellt und von diesem⁴⁾, sowie von Gabriel⁵⁾, eingehender untersucht worden war. Schotten gewann die Säure durch Oxydation von Benzoylpiperidin mit Kaliumpermanganat und Zersetzung des so erhaltenen Benzoylderivates mit Salzsäure:



Gabriel durch Erhitzen von Phtalimidopropylmalonsäureester mit Salzsäure:



¹⁾ Diese Berichte 16, 1191 und 1802. ²⁾ Diese Berichte 24, 1364.

³⁾ Diese Berichte 17, 2545.

⁴⁾ Diese Berichte 21, 2238.

⁵⁾ Diese Berichte 23, 1767.

Der Nachweis der Identität unserer Säure mit der δ -Amidovaleriansäure stützte sich hauptsächlich auf die Schmelzpunkte der freien Säure und des Golddoppelsalzes, sowie auf das indifferente Verhalten der Säure gegen Kupferoxyd, Kupferacetat und ammoniakalische Silberlösung; dagegen gelang es Gabriel nicht, die Krystallform des Goldsalzes der synthetischen und unserer Säure zu bestimmen.

Ich bin durch die Gefälligkeit meines Collegen, Hrn. Prof. Busz hieselbst, in den Stand gesetzt, diese Lücke auszufüllen und wünsche bei dieser Gelegenheit zugleich einige weitere Beobachtungen mitzuthellen, die mir nicht ohne Interesse zu sein scheinen.

Im Herbst 1896 erhielt ich von meinem Bruder eine beträchtliche Menge (über 40 g) des salzsauren Salzes einer bei der Fäulniss von Leim gewonnenen basischen Substanz, sowie eine kleine Menge des entsprechenden Sulfats zur näheren Untersuchung. Das Chlorid stellte sich bald als identisch mit dem der δ -Amidovaleriansäure heraus, womit also erwiesen ist, dass nicht bloss Eiweissstoffe, sondern auch der Leim bei seiner Zersetzung durch Fäulniss reiche Mengen dieser Amidosäure liefert. Die als »erste Krystallisation« bezeichnete Fraction des Chlorids (über 20 g) konnte unmittelbar zur Darstellung des Goldsalzes verwendet werden. Dieses bildete grosse, schön ausgebildete, orangefarbene Krystalle, welche schon in ihrem Habitus den Krystallen des Goldsalzes der synthetischen δ -Amidovaleriansäure, die ich mir nach dem Verfahren von Schotten bereitet hatte, zum Verwechseln ähnlich sahen. Die nähere Untersuchung (s. weiter unten) bestätigte die Identität beider.

Die Analyse des lufttrocknen Goldsalzes ergab nachstehende Zahlen; No. I und II beziehen sich auf die Amidosäure aus Leim, III auf die synthetische:

I. 0.3974 g Sbst.: 0.1636 g Gold, 0.4760 g AgCl.

II. 0.2260 g verloren bei 100° 0.0100 g Wasser und gaben 0.0935 g Gold.

III. 0.2637 g verloren im Wasserbadtrockenschrank 0.0095 g Wasser und gaben 0.1092 g Gold.

$C_5H_{11}NO_2, HAuCl_4 + H_2O$.

Ber. Au 41.47,

Cl 29.89, H_2O 3.79.

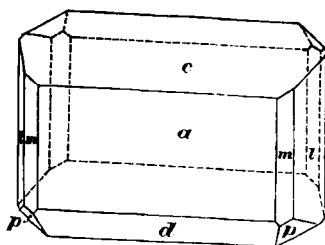
Gef. » 41.17, 41.37, 41.41, » 29.62, » 4.42, 3.60.

Das Salz aus der Fäulnissäure (ebenso das synthetische) zeigte den von Gabriel angegebenen Schmelzpunkt 86—87°; denselben oder annähernd denselben besaßen auch die späteren, in der Mutterlauge des Goldsalzes sich bildenden Krystallanschüsse, welche auch dieselbe Form zeigten. Das zur Darstellung verwendete Chlorid scheint danach homogen zu sein.

Was den Wassergehalt des Goldsalzes betrifft, so ist derselbe schwer in befriedigender Uebereinstimmung mit der Formel zu er-

halten, weil das Salz bei längerem Trocknen, besonders bei höherer Temperatur, sich unter Abscheidung von Gold zu zersetzen beginnt und daher kaum auf ein constantes Gewicht zu bringen ist. Beim Trocknen in einem von kochendem Wasser umgebenen Luftbade wurde einmal fast völlige Gewichtsconstanz schon nach dem Verlust von 3.60 pCt. Wasser erreicht (Analyse 3). Im gewöhnlichen Luftbade steigt der Gewichtsverlust stets etwas höher.

Ueber die Krystallform theilte mir Hr. Prof. Busz Folgendes mit:



»Krystallsystem monoklin. $a : b : c = 1.1756 : 1 : 1.0043$; $\beta = 48^\circ 23' 40''$.

Auftretende Formen $a = \infty P \infty (100)$, $c = 0P (001)$, $d = \frac{1}{3}P \infty (40\bar{3})$, $m = \infty P (110)$, $l = \infty P 3 (130)$, $p = + P (1\bar{1}\bar{1})$. Ausbildung wie Figur, doch kommen auch nach der c -Axe prismatisch Krystalle vor.

Fundamentalwinkel

$$\infty P 3 : \infty P \infty = (130) : (100) = 69^\circ 14'$$

$$\infty P 3 : 0P = (130) : (001) = 76^\circ 23'$$

$$. P : 0P = (111) : (001) = 66^\circ 18'$$

Die Identität der Krystalle aus synthetischer (I) und aus dem Leim gewonnener (II) Säure ergibt sich aus folgenden Messungen:

	I.	II.
$\infty P 3 : \infty P \infty = (130) : (100)$	$69^\circ 14'$	$69^\circ 14'$
$\infty P 3 : \infty P 3 = (130) : (1\bar{3}0)$	$41^\circ 28'$	$41^\circ 33'$
$\infty P \infty : \infty P = (100) : (1\bar{1}0)$	$41^\circ 14'$	$c. 40^\circ 40'$
$\infty P \infty : 0P = (100) : (001)$	$48^\circ 22.5'$	$48^\circ 21'$

Die Ebene der optischen Axen ist senkrecht zur Symmetrieebene. Die erste Mittellinie, nahezu senkrecht auf a , bildet mit der Verticalaxe nach vorn den Winkel $91\frac{1}{2}^\circ$. Doppelbrechung negativ. Starke Dispersion der Axen. $\rho < v$. Scheinbarer Axenwinkel $c. 70^\circ$.

Ich füge hier gleich hinzu, dass die noch vorhandenen Reste des Goldsalzes der Amidovaleriansäure aus Fibrin oder Fleisch nach dem Umkrystallisiren (aus etwas salzsäurehaltigem Wasser) mit den beschriebenen identische Krystalle lieferten.

Als versucht wurde, das Goldsalz aus Wasser umzukrystallisiren, um womöglich noch schönere Krystalle zu erhalten, traten neben den weit überwiegenden Krystallen des ursprünglichen orangefarbenen Goldsalzes auch noch kleine Drusen eines blassgelben Salzes auf. Ich komme auf dasselbe sogleich zurück.

Um ausser der Krystallform des Goldsalzes noch ein anderes Kriterium zur Beurtheilung der Identität der Amidosäuren beiderlei Provenienz zu gewinnen, wählte ich die Benzoyl- δ -Amidovaleriansäure, welche bei der synthetischen Darstellung direct gewonnen wird, und aus der Säure aus Leim nach dem Verfahren von Schotten, d. h. mittels Benzoylchlorid und Natronlauge leicht erhalten werden konnte. Es sei hier bemerkt, dass bei letzterem Verfahren ein in Essigester nicht völlig lösliches Product gewonnen wurde, während Benzoyl- δ -Amidovaleriansäure in Essigester ausserordentlich leicht löslich ist. Das Unlösliche ist vielleicht das Dibenzoylderivat. Nach meinen Erfahrungen ist übrigens die Löslichkeit der Benzoylverbindung in Essigester für die Reindarstellung unbequem gross, man krystallisirt sie (nachdem anhängende Benzoëssäure durch Ausziehen mit Aether entfernt ist) besser aus verdünntem Alkohol um.

Bei der Vergleichung des Schmelzpunktes der beiden Benzoylverbindungen stiess ich nun auf unerwartete Schwierigkeiten. Schotten giebt den Schmelzpunkt der synthetischen Verbindung zu 94° an und derselbe ist auch von Gabriel bestätigt. Ich fand nun Folgendes. Beim Erhitzen im Capillarrohr schmolz die Substanz bei 94° oder annähernd 94° mitunter anscheinend vollständig, mitunter blieben aber auch kleine Antheile ungeschmolzen, die dann erst bei $104-105^{\circ}$ flüssig wurden; in solchen Fällen schmolz die wieder erstarrte Substanz oft erst bei $104-105^{\circ}$ ohne vorherige Anzeichen von Verflüssigung, und regelmässig war dies der Fall, wenn die flüssige Substanz im Capillarrohrchen vor dem Erstarren mit einem Platindraht berührt worden war, der mit Substanz vom Schmp. 104° in Berührung gewesen war. Die Benzoylverbindung aus synthetischer wie aus Leim-Säure verhielt sich hierbei übrigens durchaus gleich, sodass ein Zweifel an ihrer Identität aus diesem Verhalten nicht hergeleitet werden kann. Ob dasselbe auf der Existenz verschiedener Modificationen mit verschiedenem Schmelzpunkt beruht, wie sie ja schon von mehreren Verbindungen bekannt sind, habe ich nicht entscheiden können, da ich keinen Weg auffinden konnte, der mit Sicherheit zu einer Substanz vom constanten Schmp. 94° führt.

Um jedoch wenigstens den definitiven Schmelzpunkt (so will ich den höheren nennen) mit grösserer Genauigkeit zu bestimmen, ermittelte ich ihn für die synthetische Verbindung, die mir in grösserer Menge zur Verfügung stand, mittels des eingetauchten Thermometers. Die Benzoylverbindung wurde dabei in einem kleinen, in ein Paraffin-

bad eingetauchten Reagenzglase erwärmt. Hierbei wurde regelmässig beobachtet, dass zwar die der Wandung des Glases zunächst anliegenden Partikeln zu schmelzen begannen, ehe noch das Paraffinbad 100° erreicht hatte; es gelang jedoch nicht, bei dieser Temperatur und selbst bei 101.5° einen weiteren Antheil zum Schmelzen zu bringen, selbst wenn sie stundenlang constant erhalten und der Inhalt des Reagenzglases mit einem Thermometer umgerührt wurde; vielmehr trat völlige Schmelzung zu einer etwas dicklichen Flüssigkeit erst ein, wenn das Bad auf mindestens $107-108^{\circ}$ erhalten wurde. Die wahre Schmelztemperatur wird bei dieser Methode, wie bekannt, beim Erstarren beobachtet. Nimmt man das Reagenzglas aus dem Bade, so sinkt die Temperatur des flüssigen Inhalts meist weit unter den Schmelzpunkt; während er dann unter beständigem Umrühren mit dem Thermometer zu erstarren beginnt, steigt das Thermometer wieder schnell bis 105.1° und bleibt hier einige Zeit ganz constant stehen. Diese Temperatur muss ich also als den richtigen Schmelzpunkt betrachten.

Dass übrigens die Benzoylverbindung in verschiedenen molekularen Zuständen existiren kann, ergibt sich auch aus folgender Beobachtung. Lässt man sie aus dem Schmelzfluss ruhig erkalten, z. B. auf einem Objectträger, so erstarrt sie zu einer ziemlich durchscheinenden Krystallmasse. Nach einiger Zeit beginnt von einem oder mehreren Punkten aus in der festen Masse die Bildung einer neuen Krystallisation, die sich unter dem Mikroskop verfolgen lässt, wodurch allmählich die ganze Masse völlig weiss und undurchsichtig wird. Sie schmolz im Capillarrohr wieder bei 105° .

Goldsalz, $C_5H_{11}NO_2.AuCl_3$.

Es wurde oben erwähnt, dass beim Umkrystallisiren des normalen Chloroaurats aus Wasser die Bildung kleiner, gelblicher, meist zu sternförmigen Drusen vereinigter Krystalle beobachtet wurde. Ihre Untersuchung wurde dadurch erschwert, dass sie sich stets nur in sehr geringer Menge bilden und schwer von dem überwiegenden normalen Goldsalz zu befreien sind. Es bleibt nichts übrig, als sie auszulesen oder durch gelindes Anwärmen der ganzen Masse das orange-farbene, weitaus leichter lösliche Goldsalz wieder in Lösung zu bringen, die Lösung abzugießen und die den gelben Kryställchen noch anhängende Lösung durch Waschen mit kleinen Mengen Wasser zu entfernen. Auf porösem Thon getrocknet, besitzen sie dann die obige Zusammensetzung. Die Kryställchen werden oft in einer für die krystallographische Untersuchung genügenden Grösse erhalten, besitzen jedoch gerundete Flächen und sind daher nicht messbar; jedenfalls sind sie, wie ihre Wirkung auf das polarisirte Licht zeigt, doppelbrechend. In kaltem Wasser sind sie zu wenig löslich, um sich um-

krystallisiren zu lassen, und beim Erwärmen damit tritt alsbald Abscheidung von Gold ein. Im Capillarrohr schmelzen sie erst oberhalb 130°, jedoch lässt sich ein bestimmter Schmelzpunkt nicht angeben, da schon unterhalb der genannten Temperatur Abscheidung von Gold erfolgt.

1. 0.0776 g hinterliessen, vorsichtig geglüht, 0.0362 g Gold.
2. 0.2505 g Sbst.: 0.1176 g Gold und 0.2571 g AgCl.
3. 0.0307 g (aus dem Goldsalz der synthetischen Säure) hinterliessen 0.0143 g Gold.

$C_5H_{11}NO_2, AuCl_3.$	Ber. Au 46.84,	Cl 25.33.
	Gef. » 46.65, 46.95, 46.6,	» 25.38.

Dieses Goldsalz ist wegen seiner ganz ungewöhnlichen Zusammensetzung nicht ohne Interesse. Ich habe wenigstens beim Blättern in der Literatur kein analoges Salz finden können. Da es jedoch kaum möglich ist, sicher festzustellen, ob nicht schon ähnliche Salze beschrieben sind, so erlaube ich mir, die Fachgenossen zu bitten, mich auf solche aufmerksam machen zu wollen. Nur bezüglich analoger Chloroplatinate findet sich eine Angabe von Anderson¹⁾ über zwei Verbindungen des Pyridins vor. Er giebt denselben zwar die Formeln (nach älterer Schreibweise) $C_{10}H_3PtN, 2HCl$ resp. $C_{10}H_3PtN, 2HCl + C_{11}H_5N, HCl, PtCl_2$, indem er sie als salzsaure Salze eines Platinyridins, $C_{10}H_3PtN$, auffasst; sie werden aber wohl richtiger mit Liebermann²⁾ als $(C_5H_5N)_2PtCl_4$ resp. $(C_5H_5N)_2PtCl_4 + HCl$ gedeutet. Es ist übrigens bemerkenswerth, dass das neue Goldsalz mit dem ersten, vollständig salzsäurefreien, Platinsalz Anderson's in den äusseren Eigenschaften eine gewisse Uebereinstimmung zeigt; denn dieses wird als schön schwefelgelbes, krystallinisches, in Wasser unlösliches Pulver beschrieben.

Wenn sich nun auch die Bildung eines Salzes von vorstehender Zusammensetzung dadurch erklären lässt, dass beim Umkrystallisiren des normalen orangefarbenen Chloraurats aus Wasser eine partielle Dissociation in obiges Salz und Salzsäure stattfinden kann, während bei der Darstellung des ursprünglichen Salzes aus der salzsauren Amidosäure und gewöhnlichem Goldchlorid, d. h. $HAuCl_4$, Salzsäure frei wird und die Krystallisation somit aus einer salzsauren Lösung erfolgt, so schien es mir bei der Ungewöhnlichkeit der Zusammensetzung doch erforderlich, weitere Beweise für die Richtigkeit meiner Auffassung beizubringen. Als solche führe ich an:

1. Das aus dem gelben Goldsalz durch Schwefelwasserstoff abgeschiedene Chlorhydrat giebt mit Goldchlorid das ursprüngliche orangefarbene Salz.

¹⁾ Ann. d. Chem. 96, 200.

²⁾ Diese Berichte 16, 531. Die daselbst ebenfalls citirten Verbindungen von Williams sind Platinchlorür-Verbindungen und gehören nicht hierher.

2. Das gelbe Salz löst sich beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure auf. Aus dieser Lösung krystallisirt das normale orangefarbene Salz. Geht man von einer bekannten Menge des gelben Salzes aus und bestimmt die des normalen nach der Verflüchtigung der überschüssigen Salzsäure und des Wassers im Kalkexsiccator, so erhält man die berechnete Gewichtszunahme.

0.1402 g gelbes Salz gaben so 0.1591 g orangefarbenes von der bekannten Krystallform. Das Gewicht hatte also um 0.0189 g zugenommen, während der Zuwachs der Formel $C_5H_{11}NO_2$, $AuCl_3$ um $HCl + H_2O$ 0.0182 verlangt.

Es versteht sich hiernach, dass aus salzsauren Lösungen stets das orangefarbene Salz erhalten wird. Die Krystalle desselben zeigen bei einem grösseren Gehalt der Lösung an freier Salzsäure eine hemimorphe Ausbildung in der Weise, dass an den Enden der nach der b-Axe prismatisch verlängerten Krystalle verschiedene Flächen vorherrschen.

3. Endlich ist es mir auch gelungen, das in Rede stehende Salz direct aus freier α -Amidovaleriansäure und dem Goldchlorid $AuCl_3$, welches man nach dem Verfahren von Thomsen¹⁾ leicht darstellen kann, zu bereiten. Man begegnet hierbei aber Schwierigkeiten, die theils in der offenbar geringen Reactionsfähigkeit des Goldchlorids, theils in seiner Neigung, sich unter Abscheidung von Gold zu zersetzen, begründet sind.

Beim Vermischen der Lösungen von Amidosäure und Goldchlorid scheidet sich zunächst ein amorpher bräunlicher Niederschlag in nicht sehr erheblicher Menge ab, der im trocknen Zustande beim Erhitzen eine Art von Verpuffung zeigt und daher vielleicht dem Knallgold analog zusammengesetzt ist. Das Filtrat trübt sich meistens auf's Neue. Nachdem man die Trübungen eventuell durch mehrmalige Filtration entfernt hat, scheidet sich endlich aus der Lösung, die mittlerweile statt der anfangs bräunlichen, vom $AuCl_3$ herrührenden Färbung eine mehr und mehr orange gelbe angenommen hat (ein Zeichen der eintretenden Verbindung) das gewünschte Salz entweder direct in gelben Kryställchen oder auch zunächst als Oeltröpfchen ab, die allmählich krystallinisch erstarren. Es scheint für die Bildung des neuen Salzes vortheilhaft zu sein, wenn die Lösung gleichzeitig das normale Chloroaurat enthält, was man in verschiedener Weise bewirken kann. Ferner ist es wichtig, dass die Amidosäure im Ueberschuss vorhanden ist; mit der berechneten Menge $AuCl_3$ angestellte Versuche führten zu keinem befriedigenden Resultat.

Während der beschriebenen Vorgänge tritt auch häufig schon Abscheidung von Gold theils auf der Oberfläche der Lösung, theils an den Wandungen des Gefässes ein, sodass es schwer hält, ein zur

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 13, 337; Thermochemie III, 384.

Analyse geeignetes Präparat zu bekommen, während die blosser Identificirung des Salzes namentlich mit Hilfe des Mikroskops sehr leicht an der charakteristischen Gestalt der Krystalle auszuführen ist. Dennoch konnten kleine Mengen hinreichend analysenrein isolirt werden¹⁾.

1. 0.0289 g hinterliessen bei vorsichtigem Glühen 0.0134 g Gold.

2. 0.1519 g: 0.0711 g Gold und 0.1526 g AgCl.

Ber. Au 46.84, Cl 25.33.

Gef. 46.4, 46.81, " -- 24.85.

No. 1 war aus einer Lösung erhalten, die gleichzeitig normales Chloraurat enthielt, No. 2 unter ausschliesslicher Verwendung von freier Amidosäure und AuCl₃-Lösung.

Ich beabsichtige, die Bildung analoger Goldsalze und eventuell auch Platinsalze weiter zu verfolgen.

148. W. Marckwald und A. Chwolle: Ueber die Theorie der Spaltung racemischer Verbindungen durch optisch-active Körper.

[Aus dem II. chem. Universitäts-Laboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 9. April.)

Seine Entdeckung, dass die Traubensäure mit optisch-active Pflanzenbasen sich nur unter Zerfall in die beiden activen Componenten zu Salzen vereinigt, dass aus einer Auflösung äquimolekularer Mengen von Traubensäure und Cinchonin in Wasser zunächst nur linksweinsaures Salz, beim Ersatz der genannten Base durch Chinin nur Rechtstartrat auskrystallisirt, hat Pasteur durch Annahme einer Verschiedenheit der Affinitäten der beiden optisch-active Säuren gegenüber einer optisch-active Base deuten wollen. In seinen 1861 erschienenen »Recherches sur la dissymétrie moléculaire des produits organiques naturels«²⁾ findet sich der Satz:

»Den beiden Weinsäuren gegenüber verhält sich das Chinin nicht wie das Kali und zwar nur deshalb nicht, weil es asymmetrisch ist und das Kali nicht. Die Asymmetrie zeigt sich also, wie gesagt, hier als eine Eigenschaft, die an sich fähig ist, die chemischen Affinitäten zu verändern.«

Mit unseren heutigen theoretischen Vorstellungen ist die Anschauung, dass zwei Säuren von völlig gleicher Affinitätsgrösse gegenüber gewissen Basen, wie immer geartet, ihre Affinität ändern und ungleichwerthig erscheinen sollten, kaum zu vereinen. Auch giebt die

¹⁾ Während des Druckes der Abhandlung ist die Gewinnung etwas grösserer Mengen (über 1 g) des ganz reinen Salzes gelungen.

²⁾ Vergl. Ostwald's Klassiker der exacten Wissenschaften.