

34. W. Köhl: Ueber die β,β' -Diaminoadipinsäure und eine neue Methode zur Darstellung von γ -Aminosäuren.

(Eingeg. am 23. December 1902; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Traube.)

Schon vor längerer Zeit habe ich in Verbindung mit Hrn. Brecher die Einwirkung von Ammoniak auf α,β -ungesättigte Säuren untersucht. Wir erhielten auf diesem zuerst von Engel eingeschlagenen Wege einige β -Aminosäuren, unter anderem aus Glutaconsäure β -Aminoglutarsäure, welche wegen ihrer Isomerie mit der Glutaminsäure besonderes Interesse verdient. Ueber diese Untersuchung soll demnächst berichtet werden.

Vor einiger Zeit veranlasste ich nun Hrn. Dinter, die gleiche Reaction auf die Muconsäure auszudehnen, weil bei dieser die Bildung der β,β' -Diaminoadipinsäure erwartet werden konnte. In der That erhielt auch derselbe bei seinen Versuchen das Dilactam dieser Säure und daraus die β,β' -Diaminoadipinsäure.

Diese beiden Verbindungen sind nun von W. Traube auf einem ganz anderen Wege dargestellt und im vorletzten Hefte der Berichte beschrieben worden¹⁾.

Da die Dissertation des Hrn. Dinter gerade im Drucke befindlich ist, so gebe ich im Folgenden nur die wichtigsten Resultate seiner Arbeit wieder, um die Richtung anzudeuten, in welcher ich dieselbe fortzusetzen beabsichtige.

Wenn man Muconsäure mit concentrirtem Ammoniak auf 135–140° erhitzt, so lässt sich aus der Lösung beim Eindampfen, neben einem stickstoffhaltigen Syrup, ein in feinen, seideglänzenden Nadelchen krystallisirender Körper isoliren. Derselbe musste auf Grund seiner Entstehung, seines Verhaltens und der analytischen Befunde als Dilactam der β,β' -Diaminoadipinsäure aufgefasst werden und ist offenbar identisch mit dem von W. Traube beschriebenen Körper. Schmp. 275°, wenig löslich in Chloroform, unlöslich in Aether und Ligroin, neutral.

0.1702 g Sbst. (lufttrocken): 26 ccm N (15°, 755 mm).

$C_6H_8O_2N_2 + H_2O$. Ber. N 17.72. Gef. N 17.78.

0.1526 g Sbst. (vacuumtrocken): 0.2882 g CO_2 , 0.0778 g H_2O .

$C_6H_8O_2N_2$. Ber. C 51.43, H 5.72.

Gef. » 51.51, » 5.64.

Das Dilactam enthält ein Molekül Krystallwasser, welches es bei 100° und im Vacuum verliert, beim einhalbstündigen Liegen an der Luft aber wieder quantitativ aufnimmt.

0.1757 g Sbst.: 0.0197 g H_2O . — 0.1721 g Sbst.: 0.0195 g H_2O .

$C_6H_8O_2N_2 + H_2O$. Ber. H_2O 11.39. Gef. H_2O 11.21, 11.34.

¹⁾ Diese Berichte 35, 4121 [1902].

Bei dem ersten Versuche wurde kurze Zeit bei 100° getrocknet, beim zweiten stand die Substanz 5 Stunden im Vacuum.

Löst man das Dilactam in Alkohol und leitet unter Kühlung Salzsäuregas ein, so wird ein Chlorhydrat des Dilactams gefällt. Durch warmen Alkohol und Wasser wird es in Salzsäure und Dilactam zersetzt. Indessen kann das Chlorhydrat auch durch Lösen des Dilactams in concentrirter Salzsäure und Verdunsten im Vacuum in grossen, wasserklaren Krystallen erhalten werden.

0.1880 g Sbst.: 0.1393 g AgCl.

$C_6H_8O_2N_2 \cdot HCl + H_2O$. Ber. Cl 18.26. Gef. Cl 18.35.

Bei 120° verliert das Salz 1 Mol. Wasser und 1 Mol. Salzsäure.

0.2065 g Sbst.: 0.0583 g.

$C_6H_8O_2N_2 \cdot HCl + H_2O$. Ber. H_2O , HCl 28.02. Gef. H_2O , HCl 28.23.

Der Rückstand ist chlorfreies Dilactam.

Aus dem Dilactam wurde mit Baryumhydrat die β, β' -Diaminoadipinsäure dargestellt. In Wasser schwer lösliche, wohlausgebildete Krystalle.

Von 230° ab Bräunung, bei 265°—280° Zersetzung. Die vacuumtrockne Verbindung erhält noch 1 Mol. Krystallwasser, bei 100° wird dieses Wasser abgegeben, bei 150° geht die Säure langsam in das Dilactam über.

Trägt man die feingepulverte Aminosäure in sehr wenig concentrirte Salzsäure ein, so löst sie sich auf; bald fällt aber ein in Wasser leicht lösliches Pulver aus; beim Verdunsten der salzsauren Lösung im Vacuum krystallisirt das Chlorhydrat in glitzernde Krystalldrusen heraus.

0.1627 g Sbst.: 0.1860 g AgCl.

$C_6H_{12}O_4N_2 \cdot 2 HCl$. Ber. Cl 28.11. Gef. Cl 28.27.

Die β, β' -Diaminoadipinsäure bildet also Salze mit zwei Molekülen Salzsäure.

Da die Ausbeute an β, β' -Diaminoadipinsäure aus Muconsäure schlecht ist, so haben wir uns bemüht, ein besseres Verfahren ausfindig zu machen. Nach vielen vergeblichen Versuchen fanden wir dies in der Umlagerung des Muconamids:



Dieser Körper ist von Ruhemann¹⁾ aus dem Ester der Dibromadipinsäure dargestellt worden. Erhitzt man das Amid mit concentrirtem Ammoniak 5 Stunden auf 150°, filtrirt unverändertes Muconamid ab und engt ein, so krystallisirt das Dilactam heraus.

¹⁾ Ruhemann, Chem. Soc. 57, 372.

Phenyl- γ -Aminobuttersäure.

Die Bildung des Dilactams der β,β' -Diaminoadipinsäure aus dem Amid der Muconsäure führte mich auf den Gedanken, dass solche Lactame wohl allgemein aus den Amidem β,γ -ungesättigter Säuren gebildet werden könnten. Hr. Dr. Batt hat auf meine Bitte diese Vermuthung am Beispiel der Phenylisocrotonsäure geprüft und bestätigt gefunden.

Das Amid der Phenylisocrotonsäure wurde aus dem Ester der Säure durch Schütteln mit concentrirtem Ammoniak dargestellt, die erhaltene krystallinische Masse durch Behandeln mit Aether vom unveränderten Ester befreit und aus Wasser oder Benzol umkrystallisirt.

Breite Blättchen, dem Harnstoff sehr ähnlich, Schmp. 130° , löslich in Alkohol, Chloroform, heissem Wasser und heissem Benzol; schwer löslich in Aether und Ligroin.

0.1919 g Sbst.: 0.5257 g CO_2 , 0.1218 g H_2O . — 0.3228 g Sbst.: 24.8 ccm N (12.5° , 753.5 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ON}$. Ber. C 74.5, H 6.8, N 8.7.

Gef. » 74.72, » 7.05, » 8.63

Das Amid wurde mit concentrirtem Ammoniak in einer Röhre auf 160° erhitzt; es löst sich auf, und die Flüssigkeit bleibt beim Erkalten klar. Lässt man [die Lösung an der [Luft oder im Vacuum verdunsten, so scheidet sich zuerst etwas Amid ab, welches abfiltrirt wird. Der] Rückstand] bildet eine krystallinische Masse, welche aus wenig Wasser umkrystallisirt wird. Es scheiden sich zwei Körper neben einander aus; der Eine besteht aus breiten Nadeln, Schmp. 91° ; der Andere bildet Drusen, Schmp. 216° , unter Zersetzung.

Der Körper vom Schmp. 216° ist Phenyl- γ -buttersäure.

0.1466 g Sbst.: 9.1 ccm N (7° , 761 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$. Ber. N 7.82. Gef. N 7.54.

Uebergiesst man die Aminosäure mit Salzsäure und lässt verdunsten, so erhält man prächtige Säulen des Chlorhydrats, Schmp. 180° , unter Zersetzung.

0.2303 g Sbst.: 0.1536 g AgCl. — 0.2528 g Sbst.: 0.1678 g AgCl.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NCl}$. Ber. Cl 16.47. Gef. Cl 16.5, 16.41.

Aus dem Chlorhydrat kann die Aminosäure mit Bleioxyd auf bekannte Weise wieder abgeschieden werden.

Der Körper vom Schmp. 91° ist noch nicht näher untersucht, aber offenbar das Lactam der Phenyl- γ -aminobuttersäure; denn er kann durch Kochen mit Baryumhydrat und Ausfällen des Baryums mit Kohlensäure und Schwefelsäure in die Aminosäure verwandelt werden.

Nach dieser Methode habe ich die Darstellung mehrerer γ -Aminosäuren in Arbeit, worüber in kurzer Zeit berichtet werden soll.

Strassburg i/Els., Chem. Institut.