

bicarbonat 14 Stunden lang bei Zimmertemperatur geschüttelt, dann mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt und ausgeäthert. Der schwarze und harzige Aetherrückstand (3.15 g) lieferte bei der Hydrolyse mit heisser, verdünnter Mineralsäure neben Hydroxylamin das mit Dampf leicht übergehende Ketotetrahydronaphtalin $C_{10}H_{11}(CO)$ von Bamberger und Lodter¹⁾; es wurde als solches und in Form des Phenylhydrazons vom Schmp. 107.5—108" identificirt.

Zürich, Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

136. Eug. Bamberger: Sulfomonopersäure als Mittel zur Structurbestimmung bei Aminen.

(Eingeg. am 7. Febr. 1903; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Aus meinen bisherigen Untersuchungen²⁾ hat sich ergeben, dass Aminbasen vom Typus $R.CH_2.NH_2$ durch Sulfomonopersäure bis zu Hydroxamsäuren oxydirt werden:



welche bekanntlich an ihrer Fähigkeit, in wässriger Lösung durch Eisenchlorid violetroth gefärbt zu werden, selbst in äusserst geringer Concentration noch scharf erkennbar sind. Diese Farbreaction kann man auch zum Nachweis von Aminbasen des oben bezeichneten Typus verwenden, wenn man dieselben zuvor durch Oxydation in Hydroxamsäuren verwandelt. 1—2 Tropfen der flüssigen (oder eine kleine Federmesserspitze der festen) Base werden eine viertel Minute lang mit 1.5—2 ccm einer in Bezug auf activen Sauerstoff etwa 0.9-procentigen Sulfomonopersäurelösung über freier Flamme erhitzt, abgekühlt und ein Theil der Flüssigkeit mit einem Tropfen stark verdünnten Eisenchlorids versetzt; war die Aminogruppe der Base mit einem primären Kohlenstoffatom verbunden, so tritt fast immer (s. unten) eine violetrothe, auf der Anwesenheit einer Hydroxamsäure beruhende Färbung auf; sollte dieselbe sehr schwach sein oder ganz ausbleiben, so wiederhole man den Versuch nach 30 Secunden und eventuell nochmals nach 45 Secunden langem Erhitzen. Die violetstichige Nuance der rothen Farbe, welche in gewissen Fällen (z. B. beim Isoserin) erst auf Zusatz eines Tropfens stark verdünnter Salz-

¹⁾ Ann. d. Chem. 288, 112 [1895]; s. a. Bamberger und Voss, diese Berichte 27, 1547 [1894].

²⁾ s. die Citate in den beiden vorangehenden Mittheilungen.

säure mit voller Deutlichkeit hervortritt, schliesst eine Verwechslung mit allfällig vorhandenen niederen Fettsäuren aus.

In dieser Weise habe ich folgende Basen mit positivem Erfolg geprüft:

1. Methylamin, $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$ ¹⁾. — 2. Aethylamin, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ ¹⁾. —
3. Propylamin, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$. — 4. Butylamin, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$. — 5. Isobutylamin, $(\text{CH}_3)_2 \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$. — 6. Amylamin, $(\text{CH}_3)_2 \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$. — 7. Hexylamin, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$. — 8. Oenanthylamin, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$. — 9. Allylamin, $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$. — 10. Benzylamin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$. — 11. Styrolenamin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$. — 12. Camphylamin, $\text{C}_9\text{H}_{15} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$. — 13. Aethylendiamin, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$. — 14. Propylendiamin, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$. — 15. Trimethylendiamin, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$. — 16. Pentamethylendiamin, $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{NH}_2$. — 17. Phenyläthylendiamin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$. — 18. Glykocoll, $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$. — 19. Iso-serin, $\text{COOH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$. — 20. Taurin, $\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$.

Die erwartete Farbreaction trat in allen Fällen — wenn auch bei den einzelnen Prüfungsobjecten mit verschiedener Intensität und nach verschiedener Oxydationsdauer — mit unzweifelhafter Schärfe ein; beim Pentamethylendiamin so intensiv, dass die oxydirte Lösung auf Zusatz von Eisenchlorid undurchsichtig wurde. Dennoch ist das Ausbleiben der Reaction kein strenger Beweis für das Nichtvorhandensein einer Aminbase $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$; Aminosulfonal und Aminoamylsulfonal von den wohlbegründeten Formeln

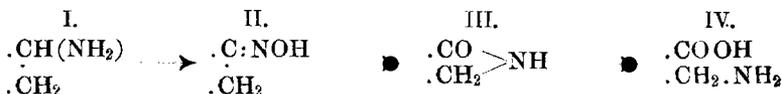
$\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ resp. $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11})_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ verhielten sich negativ. Hr. Posner, der Entdecker dieser Basen, welchen ich von dem unerwarteten Ergebniss in Kenntniss setzte, theilte mir mit, dass ihn »dasselbe nicht so sehr Wunder nehme, da er — wenn auch andere, doch nicht minder seltsame Beeinflussungen²⁾ der Atomgruppe $(\text{SO}_2\text{R})_2\text{C}$ constatirt habe«. Da solche Beeinflussungen aber zu den Ausnahmefällen gehören, so wird man aus dem negativen Ausfall der Hydroxamsäurereaction (zwar nicht mit Bestimmtheit, aber doch mit einiger Wahrscheinlichkeit) schliessen dürfen, dass das der Prüfung unterzogene Amin nicht dem Typus $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ angehört; es ist selbstverständliche Voraussetzung, dass die Base im Caro'schen Reagens hinreichend löslich ist.

Es liegt im Wesen der von mir zur Diagnose benutzten Reaction, dass sie Aminen mit secundär oder tertiär aminirtem Kohlenstoffatom als solchen fremd ist. Thatsächlich versagte sie vollständig bei:

¹⁾ Benutzt etwa 3 Tropfen einer 33-procentigen Lösung.

²⁾ Vergl. die Nichtreducirbarkeit der *o* und *p*-Nitrobenzosulfonale. Diese Berichte 35, 2345 und 2353 [1902].

mär aminirtem Kohlenstoffatom $R \cdot CH_2 \cdot NH_2$ zerlegt werden — etwa entsprechend folgenden Symbolen:



Die Annahme der beim Uebergang von II in III sich vollziehenden Beckmann'schen Umlagerung stützt sich auf bekannte Erfahrungsthatſachen¹⁾. Zu Gunsten dieser von Hrn. Willstätter stammen-

den Erklärung spricht der Umstand, dass auch Piperidon $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 \quad \text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \end{array}$

die Benzhydroxamsäurereaction nach der Oxydation mit Caro's Reagens sehr deutlich zeigt.

Es ist offenbar ebenfalls eine Folge derartiger oxydativer Aufspaltungen, dass Aminocarbonsäuren der verschiedensten Art — auch solche, die nicht unter den Typus $R \cdot CH_2 \cdot NH_2$ fallen — die Reaction geben²⁾. Positiv verhielten sich:

1. Glykocoll, $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$. — 2. Isoserin, $\text{COOH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$. — 3. Asparaginsäure, $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$. — 4. Leucin (activ, aus Eiweiss), $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$. — 5. Phenylalanin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$. — 6. Arginin, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{:NH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$.

Negativ dagegen:

1. Aminovaleriansäure (aus Keimlingen von *Lupinus luteus*). — 2. Glutamin $\text{C}_3\text{H}_5(\text{NH}_2)(\text{CONH}_2)(\text{COOH})$. — 3. Monobenzoylornithin. — 4. Cystin (aus Menschenharn), $(\text{COOH} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S})_2$.

Zweifelhaft war der Ausfall bei:

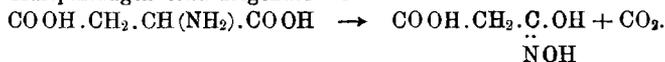
1. Tyrosin, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$ ³⁾. — 2. Glutaminsäure, $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$.

Clupeon gab erst nach $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Minuten langem Kochen mit Sulfomonopersäure eine zwar recht schwache, aber doch deutliche Eisenreaction; die Farbe war auch nach Zusatz eines Tropfens stark verdünnter Salzsäure gut erkennbar.

Aus den bisherigen Versuchsergebnissen darf man meines Erachtens nur den Schluss ziehen, dass eine Aminbase, welche nach der

¹⁾ Vergl. den Uebergang von cyclischen Ketonen in Lactone durch Sulfomonopersäure, Baeyer und Villiger, diese Berichte 32, 3625 [1899]. ¶

²⁾ Aufspaltungen etwa folgender Art:



³⁾ Schon deswegen zweifelhaft, weil es sich fast nicht in [Caro's Reagens löst.

Oxydation mit Sulfomonopersäure die Hydroxamsäurereaction nicht giebt, *höchst wahrscheinlich* die Atomgruppe $\text{CH}_2\text{.NH}_2$ nicht enthält. Demnach ergibt sich für das Monobenzoylornithin mit Wahrscheinlichkeit die Formel, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{.CO})\text{NH}\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.CH}(\text{NH}_2)\text{.COOH}$, welcher bisher als gleichberechtigt die zweitmögliche: $\text{NH}_2\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.CH}(\text{COOH})\text{.NH}\text{.CO}\text{.C}_6\text{H}_5$, gegenüberstand.

Ich habe im Vorhergehenden nur von Aminien gesprochen. Secundäre Basen können die Reaction ebenfalls zeigen, insofern sie nämlich durch das Caro'sche Reagens unter Bildung von primären Basen bzw. Hydroxylaminen zerlegt werden; ich habe ja früher nachgewiesen¹⁾, dass Monomethylanilin unter Abspaltung von Formaldehyd zu Phenylhydroxylamin oxydirt werden kann:



Es ist daher erklärlich, dass z. B. auch beim Benzylmethylamin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH}_2\text{.NH}\text{.CH}_3$, und Benzyläthylamin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH}_2\text{.NH}\text{.CH}_2\text{.CH}_3$, die Reaction positiv ausfällt, da dieselben sehr wohl im Sinne der Zeichen:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH}_2\text{.NH}\text{.CH}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{.C}(\text{OH})\text{:NOH}$ oder $\text{H.C}(\text{OH})\text{:NOH}$
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH}_2\text{.NH}\text{.CH}_2\text{.CH}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{.C}(\text{OH})\text{:NOH}$ oder $\text{CH}_3\text{.C}(\text{OH})\text{:NOH}$
 oxydirt werden können. Zur Unterscheidung primärer und secundärer Basen ist das Caro'sche Reagens daher nicht geeignet.

Selbstverständlich erstreckt sich die diagnostische Bedeutung, die demselben bezüglich der Amine zukommt, auch auf die (aus Letzteren durch Caro's Reagens entstehenden) Oxime. Hr. Seligman hat eine grosse Anzahl von Aldoximen und von Ketoximen geprüft und die bei den Aminbasen erhaltenen Resultate bestätigen können²⁾. Dass z. B. Benzylidenacetoxim die Reaction trotz seiner Eigenschaft als Ketoxim sehr deutlich zeigt, ist nicht überraschend, wenn man bedenkt, dass der Oxydationsverlauf

$\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH:CH.C}(\text{:NOH}).\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{.CHO} + \text{C}(\text{OH}).\text{C}(\text{:NOH}).\text{CH}_3$
 durchaus im Bereich der Möglichkeit liegt.

Den HH. F. Feist, E. Fischer, Gabriel, Kossel, Kipping, Posner, Tafel, Wallach, Willstätter und Winterstein, welche mir durch Ueberlassung von Substanzproben behilflich gewesen sind, spreche ich auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aus.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

¹⁾ Diese Berichte 35, 703 [1902]; s. auch ibid. 714 und 731.

²⁾ Vergl. seine Inauguraldissertation S. 90 etc.