

kann. Beim Lösen in verdünnter Natronlauge und Einengen der Lösung erhält man ein krystallisirtes Natriumsalz, aus dem durch Salzsäure das Amidoxim wieder in Freiheit gesetzt wird.

Zu vorstehenden Untersuchungen wurde ich von Hrn. Prof. Freund angeregt.

725. Theodor Posner: Beiträge zur Kenntniss der ungesättigten Verbindungen. I. Ueber die Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf ungesättigte Säuren.

(Vorläufige Mittheilung.)

[Aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 10. December 1903)

Wie die interessanten Arbeiten von Harries¹⁾ und seinen Schülern über die Einwirkung von Hydroxylamin auf ungesättigte Ketone und ganz übereinstimmend damit meine früheren Untersuchungen²⁾ über die Reaction von Mercaptan auf die gleichen Verbindungen gezeigt haben, verliert die Ketogruppe unter dem Einfluss benachbarter Doppelbindungen unter Umständen ihre sonst so grosse Reactionsfähigkeit gegenüber dem Hydroxylamin, sowie gegenüber den Mercaptanen. Dagegen lagert sich sowohl Hydroxylamin als auch Mercaptan stets mit grosser Leichtigkeit an die der Ketogruppe benachbarte Doppelbindung an.

Für die meinen Arbeiten zu Grunde liegenden theoretischen Betrachtungen erschien mir nun folgende Frage von Interesse. Wenn die Nachbarschaft der Doppelbindung die Reactionsfähigkeit der Ketogruppe so deutlich beeinflusst, findet eine umgekehrte Beeinflussung von der benachbarten Ketogruppe auch auf die Reactionsfähigkeit der Doppelbindung statt, d. h. ist die Fähigkeit der Doppelbindung, Hydroxylamin oder Mercaptane zu addiren, von der Nachbarschaft der Ketogruppe abhängig? Zur Aufklärung dieser Frage bin ich damit beschäftigt, Hydroxylamin, sowie Mercaptane auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe verschiedener Art einwirken zu lassen. Ueber die Resultate dieser Untersuchung werde ich in Kürze berichten können.

Der vorliegenden Arbeit liegt eine Frage secundärer Natur zu Grunde. Ich habe früher³⁾ gezeigt, dass es für die Beeinflussung der

¹⁾ Diese Berichte 30, 230, 2726 [1897]; 31, 1371 [1898]; 32, 1315 [1899].

²⁾ Diese Berichte 34, 1395 [1901]; 35, 799 [1902].

³⁾ Diese Berichte 32, 2801 [1899]; 33, 2983 [1900]; 34, 1395, 2643 [1901]; 35, 493, 799 [1902].

Reactionsfähigkeit der Ketogruppe gleichgültig ist, ob die benachbarte Gruppe eine C:C-Doppelbindung oder eine C:O-Doppelbindung enthält, sowie ob Letztere eine wahre Ketogruppe oder Bestandtheil einer Carboxylgruppe ist. Verdankt nun umgekehrt die Aethylenbindung in den ungesättigten Ketonen der Nachbarschaft der Ketogruppe die Fähigkeit Hydroxylamin oder Mercaptan anzulagern, so war die gleiche Fähigkeit mit Wahrscheinlichkeit für die Doppelbindung α, β -ungesättigter Säuren vorauszusehen.

Obwohl nun die vorher erwähnten, noch nicht veröffentlichten Untersuchungen mir inzwischen gezeigt haben, dass die Additionsfähigkeit der Aethylenbindungen gegen Hydroxylamin und Mercaptane nicht von der Nachbarschaft bestimmter Gruppen abhängig, sondern auch in einfachen Aethylenkohlenwasserstoffen vorhanden ist, möchte ich in dieser vorläufigen Mittheilung die bisherigen Resultate bezüglich der Addition von Hydroxylamin an ungesättigte Säuren veröffentlichen, weil diese mir nach anderer Seite hin interessant erscheinen, und ich in Folge dessen in dieser Richtung noch weiter zu arbeiten gedenke.

Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf ungesättigte Säuren waren a priori zwei Reaktionsmöglichkeiten vorauszusehen.

Einerseits konnte das Hydroxylamin mit der Carboxylgruppe unter Bildung von Hydroxamsäuren reagiren. Diese Reaction war jedoch von vornherein unwahrscheinlich, da die bisherigen Untersuchungen ergeben haben, dass freie Carboxylgruppen schon in gesättigten Säuren nicht mit Hydroxylamin reagiren und die Nachbarschaft der Doppelbindung das Condensationsvermögen der Carbonylgruppe nach den Erfahrungen der vorher erwähnten Arbeiten von Harries und mir ganz allgemein herabmindert.

Andererseits konnte sich Hydroxylamin unter Bildung gesättigter Oxaminosäuren an die Doppelbindung addiren und diese Reaction, die als die wahrscheinlichste vorauszusehen war, trat auch thatsächlich bei allen²⁾ untersuchten, ungesättigten, einbasischen Säuren ein.

Begünstigte die Nachbarschaft der Carboxylgruppe das Additionsvermögen der Doppelbindung, so durfte man erwarten, dass zweibasische ungesättigte Säuren diese Eigenschaft in erhöhtem Maasse zeigen würden. Im Gegensatz hierzu zeigte das Experiment, dass die Doppelbindung der Letzteren mit Hydroxylamin¹⁾ in keiner Weise in Reaction zu bringen waren. Danach kann mit Bestimmtheit angenommen werden, dass die Nachbarschaft der Carboxylgruppe für das Additionsvermögen der Doppelbindung eine Schwächung bedeutet.

¹⁾ Genau das gleiche Verhalten wie gegen Hydroxylamin zeigen die Säuren gegen Mercaptane, worüber ich später Mittheilung machen werde.

Dies Resultat wird auch dadurch bestätigt, dass die Isophenylcrotonsäure, die einzige bisher untersuchte Säure, in der Doppelbindung und Carboxyl nicht benachbart stehen, mit besonderer Leichtigkeit Hydroxylamin anlagert.

Ein Einfluss substituierender Alkylgruppen auf die Reaktionsfähigkeit der Doppelbindung konnte nicht constatirt werden.

In vorliegender Arbeit wurden von α, β -ungesättigten Säuren Zimmtsäure, Atropasäure, Crotonsäure und α -Methylzimmtsäure, sowie Fumar- und Malein-Säure untersucht. Wie schon erwähnt, gelang es nicht, an die beiden zweibasischen Säuren Hydroxylamin anzulagern, während alle untersuchten einbasischen Säuren dies leicht thaten. Wie im experimentellen Theil bewiesen wird, findet diese Anlagerung so statt, dass die NH.OH-Gruppe in α -Stellung zum Carboxyl tritt. Dies ist um so merkwürdiger, als Harries und Lehmann¹⁾ nachgewiesen haben, dass bei der Anlagerung an α, β -ungesättigte Ketone die NH.OH-Gruppe in die β -Stellung zur Ketogruppe tritt. Diese Thatsachen lassen sich vielleicht dahin deuten, dass die Ketogruppe mit einer benachbarten Doppelbindung im Sinne der Thiele'schen Theorie als System conjugirter Doppelbindungen reagirt, die CO-Gruppe des Carboxyls hierzu dagegen nicht im Stande ist.

α -Oxaminosäuren sind bereits von W. Traube²⁾ auf anderem Wege dargestellt worden, waren bisher jedoch schwer erhältliche Verbindungen und sind daher noch wenig untersucht worden. Nach der hier angewandten Methode sind sie zum Theil sehr bequem zugänglich geworden. Sie zeichnen sich auch in allen weiterhin untersuchten Fällen durch geringe Beständigkeit aus. Namentlich sind sie schon gegen schwache Oxydationsmittel äusserst empfindlich, denn sie reduciren Fehling'sche Lösung und ammoniakalisches Silbernitrat schon in der Kälte. Das sich bildende Oxydationsproduct wurde bei der Oxaminohydrozimmtsäure näher untersucht. Vorausschicken will ich, dass es mir nicht gelang, eine einwandfreie Constitutionsformel aufzustellen. Die Analysen ergaben eine Formel $C_9H_7NO_2$, d. h. es hatte eine Oxydation von zwei Atomen Wasserstoff und Abspaltung eines Moleküls Wasser stattgefunden. Für eine derartige Reaction liegen mehrere Möglichkeiten vor, zwischen denen jedoch noch nicht mit Sicherheit entschieden werden konnte.

Auch bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf die Ester der α, β -ungesättigten Säuren entstanden stickstoffhaltige, wohlcharakterisirte Verbindungen, deren Constitution jedoch ebenfalls noch nicht aufgeklärt werden konnte.

¹⁾ Diese Berichte 30, 2726 [1897]. ²⁾ Diese Berichte 28, 2297 [1895].

Zimmtsäure-Aethylester oder -Methylester und eine alkoholische Lösung von freiem Hydroxylamin wirken schon in der Kälte aufeinander ein. Zunächst sollte man annehmen, dass es sich bei dem entstehenden Product um eine einfache Anlagerung von Hydroxylamin an den Ester handeln würde; es ist dies aber nicht der Fall, denn der Stickstoffgehalt des neuen Körpers beträgt 17.5 pCt. im Mittel, während ein Anlagerungsproduct von einem Molekül Hydroxylamin nur 6.7 pCt. verlangen würde. Merkwürdigerweise liefert sowohl der Aethyl- als auch der Methyl-Ester denselben Körper, ein Beweis, dass die Estergruppe eliminirt ist. Naheliegend ist daher der Gedanke, dass die Carboxylgruppe mit einem zweiten Molekül Hydroxylamin zur Bildung einer Hydroxamsäure geschritten wäre, aber auch hierdurch würde der durch die Analysen festgestellte hohe Stickstoffgehalt nicht erklärt. Ueberhaupt war es nicht möglich, eine einfache und wahrscheinliche Formel mit den Ergebnissen der Analysen in Einklang zu bringen, obgleich Letztere in grosser Anzahl ausgeführt wurden und untereinander gut übereinstimmten. Mit der Untersuchung dieser und analoger Reaktionen, sowie insbesondere mit der Aufklärung der Constitution der entstehenden Verbindungen bin ich noch beschäftigt.

Experimenteller Theil.

Die verschiedenen ungesättigten Säuren wurden auf ihr Verhalten gegen freies Hydroxylamin so untersucht, dass sie mit alkoholischen Lösungen der freien Base sowohl in der Kälte als auch in der Siedehitze behandelt wurden. Angewandt wurde zu den Versuchen zunächst eine aus Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumalkoholat dargestellte alkoholische Lösung von freiem Hydroxylamin, die in einem Liter ein Molekül (33 g) Hydroxylamin enthielt. Später wurde, um alkalifreie Substanzen zu erhalten, freies Hydroxylamin nach der Methode von R. Uhlenbuth¹⁾ durch Vacuumdestillation von tertiärem Hydroxylaminphosphat dargestellt und das Destillat in Alkohol gelöst. Aus 20 g des tertiären Phosphates wurden ca. 4—5 g Hydroxylamin erhalten. Die alkoholische Lösung von freiem Hydroxylamin ist nur kurze Zeit haltbar und wurde zu jedem Versuch frisch dargestellt.

I. Zimmtsäure.

Uebergiesst man Zimmtsäure mit der für zwei Moleküle berechneten Menge alkoholischer Hydroxylaminlösung, so entsteht ein dicker Brei, der beim Kochen in Lösung geht. Nach etwa einstündigem

¹⁾ Ann. d. Chem. 311, 117.

Kochen wurde die Lösung abgekühlt. Hierbei schied sich ein fester Körper ab, der, aus viel heissem Alkohol umkrystallisirt, ein weisses, glänzendes Krystallpulver bildete, das sich in Methylalkohol, Aether, Wasser, Chloroform schwer löste, jedoch sehr leicht in Ammoniak und Sodalösung löslich war.

Der Körper begann sich bei 154° roth zu färben und schmolz constant bei 165° unter starkem Aufschäumen und Zersetzung. Die Analysensubstanz wurde im Exsiccator getrocknet, da längeres Erwärmen schon auf mässige Temperaturen allmähliche Umwandlung unter Rothfärbung bewirkt. Der Körper ergab bei der Analyse auf α -Oxamino- β -phenyl-propionsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH.OH) \cdot COOH$ stimmende Werthe.

0.1276 g Sbst.: 0.2801 g CO_2 , 0.0750 g H_2O . — 0.1578 g Sbst.: 11.0 ccm N (16°, 747 mm).

$C_9H_{11}NO_3$. Ber. C 59.7, H 6.1, N 7.8.

Gef. » 59.9, » 6.5, » 8.0.

Dass in dieser Verbindung die Oxaminogruppe thatsächlich in α -Stellung zur Carboxylgruppe steht, zeigt die weiter unten beschriebene Ueberführbarkeit in α -Amino-phenyl-propionsäure (Phenylalanin). Die Mutterlauge, aus der sich die Oxaminosäure abgeschieden hat, hinterlässt beim Verdampfen eine rötliche Schmiere, die in wenig heissem Alkohol wieder gelöst, beim Erkalten einen weissen Körper ausscheidet. Dieser wurde mehrfach mit kaltem Alkohol gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt. Er erwies sich als das schon erwähnte Phenylalanin. Dasselbe wird bei den Versuchen mit Zimmtsäureester näher beschrieben, weil dieser sich als weit bequemer Ausgangsmaterial erwies.

Dasselbe Phenylalanin entsteht fast ausschliesslich, wenn man Zimmtsäure (oder Oxaminophenylpropionsäure) mehrere Stunden mit überschüssiger Hydroxylaminlösung kocht. Zweifellos wirkt das freie Hydroxylamin reducirend auf die zunächst gebildete Oxaminosäure ein, denn Letztere bleibt sowohl beim Kochen mit Alkohol als auch mit einer alkoholischen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat unverändert. Beim Erhitzen mit Alkohol auf 120°, sowie beim Kochen mit verdünnten Alkalien oder Mineralsäuren spaltet die Oxaminosäure unter Rückbildung von Zimmtsäure Hydroxylamin ab. Beim Erhitzen mit Wasser auf 150° wurde nur eine geringe Menge eines nicht näher definirbaren Oeles erhalten.

Die α -Oxamino-phenylpropionsäure reducirt schon in der Kälte Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Oxydirt man die Oxaminosäure mit ammoniakalischer Silbernitratlösung, so brauchen 7 g der Säure etwa 10 g Silbernitrat. Die Oxydation ist

nach 24 Stunden vollendet. Fällt man nun aus der vom Silberschlamm abfiltrirten Lösung das überschüssige Silber mit Salzsäure aus und filtrirt rasch, oder säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an, so scheiden sich allmählich seidenglänzende Nadeln des Oxydationsproductes ab. Der nach zwei Stunden abfiltrirte Körper lässt sich aus heissem Wasser unter geringer Zersetzung, besser aus Benzol, umkrystallisiren, er bildet farblose oder schwach gelb gefärbte, seidige Nadelchen, welche nach vorhergegangener Schwarzfärbung bei 148—150° schmelzen. Nach den Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen liegt eine

Verbindung $C_9H_7NO_2$

vor, deren Constitution bisher noch nicht aufgeklärt ist.

0.1162 g Sbst.: 0.2860 g CO_2 , 0.0516 g H_2O . — 0.1309 g Sbst.: 9.9 ccm N (16°, 772 mm).

$C_9H_7NO_2$. Ber. C 67.1, H 4.4, N 8.7.

Gef. » 67.1, » 4.9, » 9.0.

0.1022 g Sbst. in 20 g Benzol: Gefrierpunktsdepression 0.176°. — 0.2062 g Sbst. in 20 g Benzol: Gefrierpunktsdepression 0.270°.

$C_9H_7NO_2$. Ber. Mol.-Gew. 161. Gef. Mol.-Gew. 145.6, 169.6.

Die Verbindung ist in kaltem Wasser, Benzol und Methylalkohol ziemlich schwer, in Ammoniak leicht löslich. Schwer lösliche Salze konnten nicht erhalten werden. Sättigt man eine Mischung der Verbindung mit Methylalkohol mit Salzsäuregas, so entsteht eine klare Lösung, aus der aber auch nach 24 Stunden kein Methylester, sondern nur unverändertes Ausgangsproduct erhalten werden konnte.

II. Zimmtsäureester.

Kocht man Zimmtsäureäthylester mit alkoholischer Hydroxylaminlösung mehrere Stunden, so scheidet sich aus der Lösung beim Erkalten Phenylalanin vom Schmp. 231° ab.

In besserer Ausbeute erhält man dieselbe Verbindung jedoch auf folgendem Umwege. Löst man 17.6 g Ester in 200 ccm einer etwa normalen Hydroxylaminlösung ohne Erwärmung, so scheidet sich bei dreitägigem Stehen in der Kälte eine reichliche Menge eines farblosen Productes ab, das nach zweimaligem Umkrystallisiren aus sehr viel heissem Alkohol bei 114—115° schmilzt. Bei nochmaligem Umkrystallisiren löste sich ein kleiner Theil der Substanz nicht mehr in Alkohol, was auf theilweise Zersetzung schliessen lässt. Häufigeres Umkrystallisiren veränderte weder den Schmelzpunkt noch die Analysenresultate. In Aether, Chloroform und den meisten anderen Lösungsmitteln ist der Körper schwer löslich. Bei längerem Aufbewahren im Exsiccator röthete sich die Substanz allmählich, wobei der

Schmelzpunkt bis 125° (in einem Falle sogar 131°) stieg. Krystallisirt man diese Substanz nun wiederum um, so erhält man die Verbindung vom Schmp. $114-115_0$ zurück.

Besonders bemerkenswerth ist es, dass man denselben Körper erhält, wenn man an Stelle von Zimmtsäureäthylester den Methyl ester anwendet.

Die Constitution auch dieses Körpers konnte leider nicht ermittelt werden. Obgleich die Resultate der verschiedenen Analysen gut übereinstimmen, kann die aus ihnen annähernd hervorgehende Formel $C_7H_{12}N_2O_3$ unmöglich richtig sein, denn das ganze Verhalten des Körpers bei der Oxydation, sowie bei der Zersetzung mit Wasser beweist sicher, dass der Körper den Complex C_9 der Zimmtsäure noch in unveränderter Form besitzt, und dass auch der Stickstoff wenigstens theilweise als α -Substituent wie in der Oxaminosäure vorhanden ist. Auch eine polymolekulare Formel giebt keine ungezwungene Erklärung, sodass man annehmen muss, dass die Analysensubstanz keine einheitliche Verbindung darstellt. Andererseits ist es bisher auch noch nicht gelungen, charakteristische Derivate des Körpers zu erhalten, welche Aufschluss über seine Constitution gegeben hätten.

I. 0.1108 g Sbst.: 0.1985 g CO_2 , 0.0742 g H_2O . — II. 0.1082 g Sbst.: 0.1948 g CO_2 , 0.0636 g H_2O . — III. 0.1108 g Sbst.: 0.1974 g CO_2 , 0.0704 g H_2O . — IV. 0.1144 g Sbst.: 0.2068 g CO_2 , 0.0732 g H_2O . — V. 0.1248 g Sbst.: 19.2 ccm N (23° , 766 mm). — VI. 0.1189 g Sbst.: 17.6 ccm N (17° , 768 mm). — VII. 0.1074 g Sbst.: 16.9 ccm N (20° , 767 mm). — VIII. 0.1066 g Sbst.: 17.1 ccm N (24° , 762 mm).

$C_7H_{12}N_2O_3$). Ber. C 48.8, H 6.8, N 16.3.

Gef. » I. 48.9, II. 49.1, » I. 7.4, II. 7.2, » V. 17.5, VI. 17.4.

III. 48.6, VI. 49.3, III. 7.1, IV. 7.2, VII. 17.8, VIII. 18.0.

Eine Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der Methode von Landsberger versucht, als Lösungsmittel wurde absoluter Alkohol verwandt. Ein brauchbares Resultat konnte jedoch nicht erzielt werden, weil sich die Substanz in dem siedenden Lösungsmittel zersetzte.

Die Verbindung reducirt Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung in der Kälte unter Gasentwicklung. Hierbei entsteht das gleiche Oxydationsproduct $C_9H_7NO_2$, wie aus der Oxaminophenylpropionsäure. Erwärmt man die Verbindung mit Wasser, so zersetzt sie sich unter lebhafter Gasentwicklung. In der Hoffnung, aus der quantitativen und qualitativen Untersuchung der entweichenden Gase Aufschlüsse über die Natur der zersetzten Substanz zu erhalten,

1) Die Analysen IV, VII und VIII beziehen sich auf die aus dem Methyl ester dargestellte Substanz.

wurde festgestellt, dass die Substanz 3.04 pCt. Kohlensäure und 5.1 pCt. Stickstoff abgibt.

Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde der abgeschiedene feste Körper abfiltrirt. Derselbe löst sich leicht in Ammoniak, Soda lösung und Säuren, schwer in kaltem Wasser, sehr schwer in Alkohol und Aether und erwies sich gleichfalls als Phenylalanin, das auf diese Weise am bequemsten und in guter Ausbeute darzustellen ist.



Es wurde zunächst durch gemischte Schmelzpunkte und mehrere Analysen festgestellt, dass die in den verschiedenen Phasen der Untersuchung als Phenylalanin bezeichneten Producte thatsächlich identisch sind. Der Schmelzpunkt dieser Substanz, die durch die nachfolgenden Versuche zweifellos als *α*-Aminophenylpropionsäure erkannt wurde, war nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser 231°.

Dem stand gegenüber, dass Erlenmeyer und Lipp¹⁾ für diesen von ihnen auf anderem Wege dargestellten Körper den Schmp. 261° angeben. Auch Schulze und Barbieri²⁾ beschreiben bereits ein aus den Keimlingen von *Lupinus luteus* erhaltenes Phenylalanin von abweichendem Schmelzpunkt. Möglich, dass die von mir dargestellte Säure geringe Verunreinigungen erhält, die zwar den Schmelzpunkt erheblich deprimiren, ohne sich durch Krystallisation entfernen zu lassen und die Analysenresultate wesentlich zu beeinflussen. Im Uebrigen stimmen die Eigenschaften mit den Angaben der angeführten Autoren überein.

I. 0.1285 g Sbst.: 0.3083 g CO₂, 0.0821 g H₂O. — II. 0.1132 g Sbst.: 0.2728 g CO₂, 0.0713 g H₂O. — III. 0.1323 g Sbst.: 9.8 ccm N (19°, 758 mm).
 IV. 0.1454 g Sbst.: 10.8 ccm N (22°, 766 mm). — V. 0.1238 g Sbst.: 10 ccm N (34°, 762 mm).



Ber. C 65.5, H 6.7, N 8.5.

Gef. » I. 65.5, II. 65.7, » I. 7.1, II. 7.0, » III. 8.5, IV. 8.5, V. 8.7.

Zur weiteren Charakteristik wurde nach der Vorschrift der früheren Darsteller das Kupfersalz des Phenylalanins dargestellt. Dasselbe entsprach völlig den älteren Angaben.

0.3200 g Sbst.: 0.0256 g H₂O (bei 100°), 0.0596 g CuO.

$Cu(C_9H_{10}NO_2)_2 + 2H_2O$. Ber. H₂O 8.4, Cu 14.8.

Gef. » 8.0, » 14.9.

Ferner wurde das Phenylalanin nach der Schotten-Baumannschen Methode benzoylirt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 219, 197.

²⁾ Diese Berichte 14, 1785 [1881].

Aus der stark alkalischen Flüssigkeit schied sich in geringer Menge ein fester, stickstoffhaltiger Körper ab, der weder saure noch basische Eigenschaften besass, roh bei 91–95° schmolz, sich aber nicht umkrystallisiren liess und daher nicht weiter untersucht wurde. Er ist fast unlöslich in Alkohol, Chloroform, Wasser und Ligroin, löslich in Benzol, Toluol und Essigester, scheidet sich aber immer schmierig wieder ab. Das Filtrat wurde zunächst ausgeäthert und dann mit Salzsäure stark sauer gemacht. Der reichliche weisse Niederschlag wurde zur Entfernung der Benzoëssäure mit heissem Wasser ausgezogen. Der Rückstand wurde noch kurze Zeit der Wasserdampfdestillation unterworfen und die Benzoëssäure dadurch völlig beseitigt. Durch Krystallisation aus stark verdünntem Alkohol erhielt ich ein reines Product, das constant bei 185° schmolz. Es erwies sich als das gesuchte

Benzoyl-phenylalanin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO C_6H_5) \cdot COOH$.

Dieser Körper ist bereits von Erlenmeyer¹⁾ durch Reduction von Benzoylaminozimmtsäure erhalten worden und stimmt in seinem Verhalten mit dem von mir dargestellten überein; nur liegt in meinem Falle der Schmelzpunkt, den Erlenmeyer auf 183° angiebt, etwas höher.

0.1238 g Sbst.: 0.3246 g CO₂, 0.0660 g H₂O. — 0.1428 g Sbst.: 6.8 cem N (20°, 760 mm).

$C_{16}H_{15}NO_3$. Ber. C 71.4; H 5.6, N 5.2.

Gef. » 71.5, » 5.9, » 5.5.

Schliesslich wurde das Phenylalanin in verdünnter Salzsäure (2 $\frac{1}{2}$ Mol. Salzsäure) gelöst, unter Kühlung mit einem Mol.-Gew. Natriumnitrit versetzt und die Lösung nach Beendigung der Gasentwicklung zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mehrmals mit absolutem Alkohol ausgezogen. Beim Verdampfen des Alkohols blieb ein Oel zurück, das nach einigen Tagen krystallinisch erstarrte. Die Krystalle, die aus wenig Chloroform umkrystallisirt wurden, in Alkohol, Methylalkohol und Aceton leicht, in Benzol dagegen sehr wenig löslich waren und bei 96° schmolzen, erwiesen sich als

β -Phenyl- α -milchsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot COOH$.

0.1094 g Sbst.: 0.2610 g CO₂, 0.0611 g H₂O.

$C_9H_{10}O_3$. Ber. C 65.1, H 6.0.

Gef. » 65.1, » 6.3.

Durch die vorstehenden Umwandlungen, namentlich aber durch den glatten Uebergang in Phenyl- α -milchsäure, wird bewiesen, dass die nach verschiedenen Methoden erhaltene Verbindung vom Schmp.

¹⁾ Ann. d. Chem. 275, 17.

231° thatsächlich Phenylalanin ist und dass die Anlagerung von Hydroxylamin an Zimmtsäure in dem vorher angegebenen Sinne stattgefunden hat.

III. α -Methyl-zimmtsäure.

Zur Darstellung des Ausgangsmaterials möchte ich erwähnen, dass es mir nicht gelang, die α -Methylzimmtsäure nach dem Verfahren von Erdmann¹⁾ zu erhalten, während die älteren Vorschriften von Perkin²⁾, sowie Conrad und Bischoff³⁾ sehr gute Ausbeuten lieferten.

Kocht man 3 g Methylzimmtsäure mit einer Lösung von 2 g freiem Hydroxylamin in 40 ccm Alkohol, so geht die Säure in wenigen Minuten in Lösung. Beim Abkühlen scheiden sich reichliche Mengen schön perlmutterglänzender Blättchen ab, die Fehling'sche Lösung in der Kälte reduciren, leicht löslich in Alkali und Soda, aber ziemlich schwer löslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln sind. Der Körper lässt sich aus Alkohol und Benzol umkrystallisiren, doch zeigten der Schmelzpunkt und die Analyse, dass hierbei eine immer weiter gehende Zersetzung unter Stickstoffverlust stattfindet. Es wurde daher das Rohproduct direct analysirt. Dasselbe erwies sich als völlig reine

α -Oxamino- β -phenyl-isobuttersäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(NH.OH).COOH$.

0.1136 g Sbst.: 0.2565 g CO_2 , 0.0710 g H_2O . — 0.1194 g Sbst.: 7.4 ccm N (16°, 760 mm).

$C_{10}H_{13}NO_3$. Ber. C 61.5, H 6.66, N 7.2.

Gef. » 61.6, » 6.9, » 7.2.

Die Säure spaltet leicht, sogar bei langem Kochen mit alkoholischer Hydroxylaminlösung, wieder Hydroxylamin ab und liefert α -Methylzimmtsäure zurück. Die entsprechende Aminosäure oder andere Derivate konnten daher nicht erhalten werden, und die Stellung der Oxaminogruppe wurde nur aus den anderen analogen Additionen gefolgert.

IV. α -Methyl-zimmtsäuremethylester.

13 g Ester wurden mit einer Lösung von 5 g Hydroxylamin in 100 ccm Alkohol übergossen. Aus der klaren Lösung scheidet sich im Verlauf von 2 Tagen ein schlammartiger weisser Körper ab. Er ist unlöslich in Chloroform, Ligroin und Benzol. Nach dem einmaligen Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol ergiebt sich ein Schmelzpunkt von 119°, nach zweimaligem Umkrystallisiren ist der

¹⁾ Ann. d. Chem. 227, 248.

²⁾ Journ. chem. Soc. 1877 I, 391.

³⁾ Ann. d. Chem. 204, 188.

selbe auf 111° gesunken. Es findet also auch hier allmähliche Zersetzung statt, und zwar verläuft dieselbe in dem Sinne, dass sich bei längerem Kochen der Ester zurückbildet.

Eine Analyse des bei 119° schmelzenden Körpers ergab folgendes Resultat:

0.1488 g Sbst.: 23 ccm N (16° , 777 mm) = 18.5 pCt. N.

Ein Additionsproduct von einem Molekül Hydroxylamin an den Ester müsste 7.1 pCt. Stickstoff enthalten. Der Körper ist demnach analog zusammengesetzt, wie die aus Zimmtsäureester erhaltene, noch nicht aufgeklärte Verbindung.

V. Atropasäure.

Löst man Atropasäure in alkoholischer Hydroxylaminlösung und lässt nach dreitägigem Stehen den Alkohol ohne Erwärmung im Vacuumexsiccator abdunsten, so erhält man einen Syrup, der Fehling'sche Lösung in der Kälte reducirt. Da die Substanz nicht fest erhalten werden konnte, ergaben die Analysen keine stimmenden Zahlen. Trotzdem liegt zweifellos

α -Oxamino- α -phenyl-propionsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{NH} \cdot \text{OH}) \cdot \text{COOH}$
vor, denn der Syrup liefert beim Kochen mit überschüssiger alkoholischer Hydroxylaminlösung:

α -Amino- α -phenyl-propionsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$.

Bequemer erhält man diese, wenn man Atropasäure (3 g) mit einer Lösung von Hydroxylamin (2 g) in Alkohol (40 ccm) eine Stunde lang kocht.

Der ausgeschiedene farblose Niederschlag wird mehrmals aus Wasser umkrystallisirt, bis er den constanten Schmp. 233° zeigt. Die Säure ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich. Ihre Salze sind leicht löslich in Wasser.

0.1111 g Sbst.: 0.2656 g CO_2 , 0.0714 g H_2O . — 0.1188 g Sbst.: 8.3 ccm N (20° , 762 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_3$. Ber. C 65.5, H 6.7, N 8.5.

Gef. » 65.2, » 7.1, » 8.5.

Dass die Säure wirklich die angegebene Constitution besitzt, geht aus folgendem Versuch hervor. Behandelt man die Säure nach der Vorschrift von Tiemann und Köhler¹⁾ mit Salzsäure und Natriumnitrit, so erhält man ein Oel, das bald zu einem weissen Pulver erstarrt. Dasselbe ist leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, lässt sich aus Wasser umkrystallisiren und erweist sich als

Atrolactinsäure (*α -Oxy- α -phenyl-propionsäure*), $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$
vom Schmp. $89-90^{\circ}$.

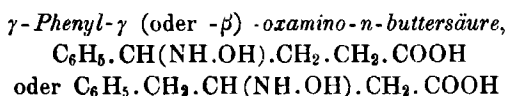
¹⁾ Diese Berichte 14, 1981 [1881]

0.1062 g Sbst.: 0.2386 g CO₂, 0.0574 g H₂O.
 C₉H₁₀O₃ + 1/2 H₂O. Ber. C 61.7, H 6.3.
 Gef. » 61.3, » 6.1.

Hierdurch ist erwiesen, dass auch in diesem Falle die primäre Addition von Hydroxylamin an die Doppelbindung so stattfindet, dass der NH.OH-Rest in die Nachbarstellung zum Carboxyl eintritt.

VI. Isophenylcrotonsäure.

Löst man 3 g Isophenylcrotonsäure in einer Mischung von 2 g freiem Hydroxylamin und 10 ccm Alkohol und kocht fünf Minuten lang, so scheidet die heiss filtrirte Lösung beim Erkalten perlmutterglänzende Blättchen ab. Krystallisirt man dieselben nach dem Trocknen schnell und vorsichtig einmal aus trockenem Chloroform um und trocknet ohne Erwärmung im Exsiccator, so erhält man analysenreine



vom Schmp. 108°. Dieselbe ist sehr leicht löslich in Alkohol, leicht löslich in Chloroform, aber ziemlich schwer löslich in Wasser.

0.1056 g Sbst.: 0.2389 g CO₂, 0.0656 g H₂O. — 0.1076 g Sbst.: 6.4 ccm N (17°, 757 mm).

C₁₀H₁₃NO₃. Ber. C 61.5, H 6.7, N 7.2.
 Gef. » 61.7, » 6.9, » 6.9.

Die Phenylloxaminobuttersäure ist wenig beständig. Sie spaltet schon bei längerem Kochen mit Hydroxylaminlösung oder bei öfterem Umkrystallisiren aus Chloroform langsam wieder Hydroxylamin ab. Hält man daher die obigen Versuchsbedingungen nicht inne, so erhält man, wie verschiedene Analysen gezeigt haben, Producte von geringerem Stickstoffgehalt und unscharfem Schmelzpunkt. Kocht man die Oxaminosäure zwei Stunden mit alkoholischer Hydroxylaminlösung, so erhält man gar keine Krystallisation von Oxaminosäure, und beim Eindampfen bleibt Isophenylcrotonsäure zurück. Letztere war auch das einzige Product, das sich isoliren liess, als die Oxaminosäure mit der berechneten Menge Natriumamalgam reducirt wurde.

Die Stellung der NH.OH-Gruppe im Molekül konnte daher weder durch diese noch durch andere Versuche bestimmt werden, doch scheint mir die ausserordentlich leichte Abspaltbarkeit des Hydroxylamins für die β-Stellung der Oxaminogruppe zum Carboxyl zu sprechen.

VII. Crotonsäure.

Uebergiesst man 4.3 g Crotonsäure mit einer Lösung von 4 g freiem Hydroxylamin in 100 ccm Alkohol, so löst sich die Säure bald. Verdampft man die Flüssigkeit nach dreitägigem Stehen in der

Kälte, so hinterbleibt ein dickflüssiges braunes Oel, das auch bei längerem Stehen nicht erstarrt. Löst man dasselbe jedoch vorsichtig in einer kleinen Menge heissen Alkohols, so scheidet diese Lösung beim Erkalten einen schwach gelblich gefärbten, festen Körper ab, der roh bei 136° , nach zweimaligem Umkrystallisiren constant bei 144° schmilzt. Derselbe ist leicht löslich in Sodalösung und den meisten organischen Solventien, aber ziemlich schwer löslich in Wasser, und reducirt Fehling'sche Lösung schon in der Kälte. Nach der Analyse und nach Analogie mit den übrigen Additionsproducten der α, β -ungesättigten Säuren liegt die



vor.

0.1036 g Sbst.: 0.1522 g CO_2 , 0.0740 g H_2O . — 0.1132 g Sbst.: 11.7 ccm N (768 mm, 18°).

$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_3$. Ber. C 40.3, H 7.6, N 11.8.

Gef. » 40.1, » 7.9, » 12.1.

Kocht man Crotonsäure zwei Stunden lang mit überschüssiger alkoholischer Hydroxylaminlösung, so hinterlässt die Lösung beim Verdampfen ein stickstoffhaltiges Oel, das nicht mehr Fehling'sche Lösung reducirt, also keine Oxaminosäure mehr enthält. Es gelang jedoch nicht, aus diesem Oel die wahrscheinlich vorhandene α -Aminobuttersäure, bezw. Salze oder Derivate derselben zu isoliren, sodass die Stellung der Oxaminogruppe in der vorstehend beschriebenen Säure nicht mit voller Sicherheit behauptet werden kann. Uebrigens wird die α -Aminobuttersäure auch von früheren Darstellern als leicht zerfliessliche Substanz beschrieben.

VIII. Fumarsäure.

Löst man 1.8 g Fumarsäure in etwa 15 ccm Alkohol und setzt eine alkoholische Lösung von 2 g freiem Hydroxylamin zu, so entsteht ein dicker weisser Niederschlag. Derselbe lässt sich unter sehr grossen Verlusten aus sehr wenig Wasser umkrystallisiren, wenn man die Lösung sehr stark abkühlt. Er zeigt den Schmelzpunkt $138\text{--}139^{\circ}$. Da der Körper nach der Analyse aus einem Molekül Fumarsäure und zwei Molekülen Hydroxylamin besteht, eine Anlagerung von zwei Molekülen an eine Doppelbindung aber unmöglich ist, und da der Körper ferner im Gegensatz zu allen isolirten Oxaminosäuren äusserst leicht löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol, Chloroform etc. ist und mit Säuren schon in der Kälte Fumarsäure zurückbildet, kann mit Sicherheit angenommen werden, dass das

Hydroxylaminsalz der Fumarsäure

vorliegt.

0.1160 g Sbst.: 14.6 ccm N (17°, 782 mm).

$C_4H_4O_3, 2NH_2.OH.$ Ber. N 15.4. Gef. N 15.1.

Andere Versuche, Hydroxylamin an die Doppelbindung der Fumarsäure anzulagern, wurden unter den verschiedensten Bedingungen in der Kälte und in der Hitze angestellt, hatten aber stets nur dasselbe negative Ergebnis.

IX. Maleinsäure.

Maleinsäure ergab unter den verschiedensten Bedingungen das gleiche Resultat wie Fumarsäure mit dem einzigen Unterschied, dass hier das abgeschiedene Product ein zäher Syrup war. Alle übrigen Eigenschaften lassen aber keinen Zweifel, dass auch hier lediglich eine Salzbildung stattgefunden hat.

Der experimentelle Theil der vorstehenden Arbeit wurde von Hrn. Dr. Robert Knauer ausgeführt.

Greifswald, December 1903.

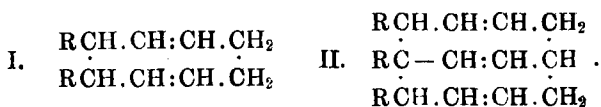
326. O. Doebner und H. Staudinger: Ueber die ungesättigten Säuren der Sorbinsäurereihe und ihre Umwandlung in cyclische Kohlenwasserstoffe.

(Zweite Mittheilung.)

[Aus dem chemischen Institut der Universität Halle.]

(Eingegangen am 10. December 1903.)

Die ungesättigten Säuren der Sorbinsäurereihe, $R.CH:CH.CH:CH.COOH$, liefern nach den vor einiger Zeit mitgetheilten Untersuchungen des Einen von uns¹⁾ beim Erhitzen mit entwässertem Baryumhydroxyd neben Baryumcarbonat nicht, wie man erwarten sollte, die entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe, $R.CH:CH.CH:CH_2$, die Alkylbutadiene, sondern polymere, gesättigte Kohlenwasserstoffe, welche weder Brom addiren, noch durch Permanganatlösung angegriffen werden. Denselben wurde eine cyclische Structur als die wahrscheinlichste beigelegt, und sie wurden unter Vorbehalt als Di-



alkylcyclooctadiene (I) bezw. als Trialkyldicyclododekatriene (II) bezeichnet. Aus der Vinylacrylsäure, $CH_2:CH.CH:CH.COOH$, wurde

¹⁾ Doebner, diese Berichte 35, 2129 [1902].