

Die alkoholische Lösung ist blau mit sehr starker rother Fluorescenz. Die rothbraune Lösung in englischer Schwefelsäure wird auf Zusatz von wenig Wasser zunächst gelb, welche Farbe erst nach sehr starkem Verdünnen und theilweisem Neutralisiren der Säure in violett umschlägt. Die rothbraune Farbe entspricht dem dreisäurigen Salz, die gelbe demjenigen zweisäurigen, in welchem neben dem Oxonium-Sauerstoff noch die im Benzolkern befindliche Aminogruppe abgesättigt ist, und endlich die violette dem einsäurigen Oxoniumsalz mit freien Aminogruppen. Die Thatsachen, auf welche sich diese Anschauung gründet, werden bei anderer Gelegenheit discutirt werden.

Tannirte Baumwolle wird durch die wässrige Lösung dieses einfachsten Nilblaus schön blauviolett gefärbt. Die Färbung ist gut seifenecht und mässig lichteht. Der Ton ist deutlich röther als derjenige des Tanninlacks von Lauth'schem Violett.

Die aus Phenanthrenchinon und Anilino- β -naphthochinon erhaltenen Farbstoffe werden später beschrieben werden.

Genf. 12. October 1905. Universitätslaboratorium.

618. Emil Fischer und Karl Raske:
Verwandlung der β -Vinyl-acrylsäure in Diamino-valeriansäure.

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 26. October 1905.)

Aehnlich der Sorbinsäure¹⁾ nimmt ihr niederes Homologe, die β -Vinylacrylsäure, bei höherer Temperatur 2 Mol. Ammoniak auf, und es entsteht eine stark alkalische Aminosäure, die nach Bildung, Eigenschaften und Analyse des Pikrats eine Diaminovaleriansäure ist. Von dem gleich zusammengesetzten inactiven Ornithin scheint die Verbindung verschieden zu sein, denn wir haben die für jenes charakteristische Dibenzoylverbindung nicht erhalten können. Andererseits müssen wir bemerken, dass die Einheitlichkeit des von uns erhaltenen neuen Körpers nicht gewährleistet ist, und dass ein etwaiger Gehalt an Ornithin sich der Beobachtung hätte entziehen können.

Bei der trocknen Destillation unter vermindertem Druck liefert die Diaminosäure gerade so wie das Homologe aus der Sorbinsäure unter Abspaltung von Ammoniak ein krystallinisches Product von der Formel C_5H_7NO , das wir als das Anhydrid einer Aminopentensäure betrachten. Leider war die Ausbeute so schlecht, dass wir nicht

¹⁾ Diese Berichte 37, 2357 [1904].

entscheiden konnten, ob es das Dihydroderivat des Pyridons oder ein ungesättigter Abkömmling des Pyrrolidons ist. Aus seiner Bildung kann man aber mit einiger Wahrscheinlichkeit schliessen, dass in der Diaminoveraleriansäure eine Aminogruppe in γ - oder in δ -Stellung steht.

Wenn wir diese Beobachtungen trotz der offenbaren Lückenhaftigkeit veröffentlichen, so geschieht es, weil wir bei der schwierigen Beschaffung der β -Vinylacrylsäure vorläufig nicht in der Lage sind, sie zu vervollständigen.

Darstellung der Diamino-valeriansäure.

10 g β -Vinylacrylsäure, die nach dem Verfahren von Döbner¹⁾ ganz frisch bereitet war, wurde mit 150 g bei 0° gesättigtem, wässrigem Ammoniak in einem dickwandigen, sehr sorgfältig verschraubten, eisernen Rohr 20 Stunden im Volhard'schen Petroleumofen auf 150° erhitzt. Die Reaktionsflüssigkeit war gelblich gefärbt und durch Eisenoxydflocken getrübt. Sie wurde unter vermindertem Druck verdampft, dann in Wasser gelöst, von den Eisenverbindungen abfiltrirt und zur möglichst völligen Entfernung des Ammoniaks wieder unter vermindertem Druck stark eingedampft.

Die rohe Diaminoveraleriansäure bildet einen dunkelbraunen Syrup, der in Wasser und Methylalkohol leicht, dagegen in Aethylalkohol ziemlich schwer löslich ist. Zur Reinigung dient am besten das schwer lösliche Phosphorwolframat. Für seine Gewinnung löst man die aus 10 g β -Vinylacrylsäure erhaltene Diaminoverbindung in 70 cem Wasser und fügt eine concentrirte Lösung von Phosphorwolframsäure hinzu, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Dazu sind ungefähr 85 g Phosphorwolframsäure nöthig. Die in der Lösung verbleibende organische Substanz beträgt ungefähr 10 pCt. der angewandten β -Vinylacrylsäure. Sie lässt sich nach Entfernung der Phosphorwolframsäure durch Baryt und des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure als Syrup isoliren, ist aber nicht weiter untersucht worden.

Das gefällte Phosphorwolframat wird scharf abgesaugt, dann gepresst, nochmals mit kaltem Wasser angerieben, und das Absaugen und Pressen wiederholt.

Um jetzt noch beigemengte, leichter lösliche Producte zu entfernen, haben wir den Niederschlag wiederum in der 20-fachen Menge Wasser suspendirt und 24 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt, wobei noch 10 pCt. in Lösung gingen. Da der Niederschlag durch diese Operation sehr feinpulvrig geworden war, so wurde er erst durch Centrifugiren und schliesslich durch Absaugen und Pressen von der Flüssigkeit befreit.

¹⁾ Diese Berichte 35, 1136 [1902].

Für die Gewinnung der freien Diaminosäure wurde das gereinigte Phosphorwolframat mit 700 g Wasser und 140 g krystallisiertem Barythydrat 4—5 Stunden unter häufigem Umrühren auf dem Wasserbade erhitzt, dann die filtrirte Lösung mit Kohlensäure gesättigt, nach dem Aufkochen filtrirt, das Filtrat unter vermindertem Druck eingedampft und der Rückstand mit Methylalkohol aufgenommen. Beim Verdunsten der von den unlöslichen Baryumsalzen filtrirten, methylalkoholischen Lösung blieb die Diaminoveriersäure als dunkelgelber Syrup zurück. Die Ausbeute betrug 70—80 pCt. der angewandten β -Vinylacrylsäure. Das Präparat kann noch sehr geringe Mengen Baryt enthalten, der durch genaue Fällung mit Schwefelsäure zu entfernen ist.

Die Krystallisation der Diaminosäure ist uns bisher nicht gelungen. Sie ist leicht löslich in Wasser und in Methylalkohol, schwer löslich in Aethylalkohol und unlöslich in Aether. Ihre wässrige Lösung reagirt stark alkalisch und wird durch Quecksilberchlorid gefällt. Phosphorwolframsäure erzeugt sowohl in der wässrigen, wie in der schwefelsauren Lösung einen starken Niederschlag, der im ersten Fall recht voluminös, im zweiten Fall körnig und dichter ist. Die salzsaure Lösung der Diaminosäure giebt weder mit Gold-, noch mit Platin-Chlorid eine Fällung.

Pikrat. Die Salze der Diaminoveriersäure mit den Mineralsäuren haben ebenso schlechte Eigenschaften wie die Base selbst. Schöner ist das Pikrat. Versetzt man die nicht zu verdünnte Lösung der Base mit Pikrinsäure, so bildet sich beim Erwärmen eine dunkelgelbe, klare Lösung, und beim Erkalten fällt ein braunes Oel aus, das erst beim längeren Reiben unter gleichzeitiger starker Abkühlung zu einem gelben, krystallinischen Pulver erstarrt. Es löst sich in Wasser mit dunkelgelber Färbung und fällt beim Erkalten zunächst wieder als Oel aus, das aber allmählich erstarrt. Je nach der Darstellung haben wir nun für dieses Pikrat verschiedene Zahlen gefunden, von denen die einen auf ein Dipikrat, die anderen auf ein Monopikrat stimmen.

Das erste wurde merkwürdiger Weise erhalten, als die Menge der angewandten Pikrinsäure noch nicht ganz 1 Mol. entsprach. Es wurden nämlich 2.5 g der syrupösen Diaminosäure mit der gleichen Menge Pikrinsäure in 10 ccm heissem Wasser gelöst. Die Ausbeute an krystallinischem Pikrat betrug 2.8 g. Nachdem das Präparat noch zwei Mal aus heissem Wasser umkrystallisirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet war, schmolz es bei 185° (corr.), und dieser Schmelzpunkt änderte sich nicht beim weiteren Umlösen.

0.1830 g Sbst.: 0.2345 g CO₂, 0.0537 g H₂O. — 0.1333 g Sbst.: 0.1695 g CO₂, 0.0409 g H₂O. — 0.1394 g Sbst.: 23.4 ccm N (22°, 765 mm).

C₅H₁₂N₂O₂(C₆H₃N₃O₇)₂ (Mol.-Gew. 590).

Ber. C 34.58, H 3.05, N 18.98.

Gef. » 34.95, 34.68, » 3.28, 3.43, » 19.30.

Beim zweiten Versuch wurde, um die Ausbeute zu erhöhen, die Menge der Pikrinsäure grösser gewählt, also 2 g Diaminosäure mit 4 g Pikrinsäure in 10 ccm Wasser gelöst. Die Ausbeute des krystallinischen Productes betrug dann zunächst 5.2 g. Um sicher zu sein, dass keine überschüssige Pikrinsäure dem Salz beigemischt sei, haben wir das Präparat jetzt wiederholt mit Benzol ausgekocht, wobei die Ausbeute auf 3.4 g zurückging.

Dies Product zeigte nun keinen bestimmten Schmelzpunkt, denn es begann schon bei 130° sich aufzublähen und schmolz vollständig zwischen 160° und 170° zu einer dunkelgelben Flüssigkeit. Die Analyse gab hier Zahlen, die am besten auf ein Monopikrat stimmen.

0.1733 g Sbst.: 0.2329 g CO₂, 0.0617 g H₂O. — 0.1566 g Sbst.: 0.2121 g CO₂, 0.0557 g H₂O. — 0.1545 g Sbst.: 26 ccm N (21°, 758 mm).

C₅H₁₂N₂O₂.C₆H₃N₃O₇ (Mol.-Gew. 361).

Ber. C 36.56, H 4.15, N 19.39.

Gef. » 36.65, 36.94, » 3.95, 3.95, » 19.20.

Wir bemerken dazu, dass die beiden Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmungen mit Präparaten verschiedener Darstellung ausgeführt sind. Vorausgesetzt, dass die ursprüngliche Diaminosäure ein einheitliches Präparat ist, würden also zwei Pikrate existiren, und wir glauben, hier darauf aufmerksam machen zu sollen, dass Schulze und Winterstein¹⁾ die gleiche Möglichkeit für das Ornithin annehmen. Andererseits aber müssen wir hier nochmals darauf hinweisen, dass unsere Diaminosäure auch ein Gemisch verschiedener Isomeren sein kann; denn die eben beschriebenen Pikrate sind nicht schön genug, um sicher als einheitliche Stoffe betrachtet zu werden.

Amino-pentensäure-anhydrid, C₅H₇NO.

Wie schon erwähnt, wird die Diaminovaleriansäure bei höherer Temperatur unter Abspaltung von Wasser und Ammoniak zersetzt. Bei der Destillation unter stark vermindertem Druck geht dann eine hellgelbe, zum Schluss dunkel gefärbte, dicke Flüssigkeit in die Vorlage über, welche nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt.

Man kann zu diesem Versuch die rohe Diaminosäure verwenden und verfährt am zweckmässigsten auf folgende Art: Die beim Eindampfen der ammoniakalischen Lösung bleibende Diaminosäure wird mit wenig Wasser oder noch besser Methylalkohol in ein Fractionirkölbchen gebracht, die Flüssigkeit verdampft und der Rückstand im Ölbad 2—3 Stdn. auf 150° erhitzt, bis die Ammoniakentwicklung sehr schwach geworden ist. Die dunkel gefärbte Masse, welche beim Abkühlen erstarrt, wird dann ohne weiteres bei möglichst geringem Druck (am besten unter 1 mm) destillirt. Das Destillat ist anfangs

¹⁾ Zeitschr. für physiolog. Chem. 34, 128.

fast farblos, wird zum Schluss dunkelbraun und erstarrt meist nach 1—2 Stunden krystallinisch. Die Ausbeute betrug ca. 5 g aus 10 g β -Vinylacrylsäure. Seine wässrige Lösung reagirte sauer und wurde deshalb bei 40—50° mit Calciumcarbonat neutralisirt, filtrirt und im Vacuum eingedampft. Von diesem Rückstand blieben bei wiederholtem Auskochen mit hochsiedendem (100—120°) Ligroin ca. 0.5 g als dunkelbraune, ölige Masse zurück, sodass 4.5 g in Lösung gegangen waren. Diese schieden sich beim starken Abkühlen als farblose, derbe, nadelförmige Krystalle ab, waren aber noch stark verunreinigt durch ölige Beimischungen. Aus der Mutterlauge liessen sich nur noch geringe Mengen erhalten. Um die öligen Theile zu entfernen, haben wir die Krystalle zwischen Fliesspapier abgepresst. Da der Schmelzpunkt ein ziemlich niedriger ist und durch die Verunreinigungen noch herabgesetzt wird, war es bei Sommertemperatur nothwendig, die Porzellanplatten der Presse vorher durch eine Kältemischung zu kühlen; doch auch dann traten noch sehr erhebliche Verluste ein und die Ausbeute schwankte bei den einzelnen Versuchen zwischen 0.9 und 1.1 g aus 10 g β -Vinylacrylsäure.

Zur völligen Reinigung wurde die Substanz in wasserfreiem, warmem Aether gelöst, mit wenig frisch destillirtem Ligroin (Sdp. 65—80°) versetzt, der Aether verdunstet und die Krystallisation durch Einstellen in eine Kältemischung vervollständigt.

So dargestellt, bildet das Aminopentensäureanhydrid farblose, derbe Nadeln vom Schmp. 51—53° (corr.); leicht löslich in Wasser, Aethylalkohol, Essigester, Benzol, Pyridin, schwerer in Aether und recht schwer in kaltem Ligroin. Die wässrige Lösung reagirt auf Lakmus ganz schwach sauer.

Für die Analyse wurde im Vacuum zuerst über Paraffin, dann über Schwefelsäure getrocknet.

0.1787 g Subst.: 0.4041 g CO₂, 0.1187 g H₂O. — 0.1392 g Subst.: 17.7 ccm N (25°, 755 mm).

C₅H₇NO (Mol.-Gew. 97). Ber. C 61.85, H 7.22, N 14.44.

Gef. » 61.68, » 7.38, » 14.18.

Die Verbindung ist dem aus Sorbinsäure gewonnenen Aminohexensäureanhydrid¹⁾ sehr ähnlich. Sie wird ebenso wie jenes durch Kochen mit Basen in eine Verbindung vom Charakter der Aminosäuren verwandelt.

Zu dem Zweck wurden 0.5 g mit 5 g Wasser und 2.5 g krystallisirtem Baryumhydroxyd im silbernen Rohr 4 Stdn. auf 100° erhitzt, dann der Baryt durch Kohlensäure gefällt, nach dem Aufkochen filtrirt und die Lösung zur Trockne verdampft. Der Rückstand war

¹⁾ Diese Berichte 37, 2357 [1904].

ein schwach gelber Syrup, der sich leicht in Wasser, aber fast garnicht in absolutem Alkohol löste und dessen wässrige Lösung Kupferoxyd beim Kochen mit tiefblauer Farbe aufnahm.

Ueber die Zusammensetzung und Structur dieser Aminosäure können wir keine Angaben machen, da Materialmangel ihre ausführliche Untersuchung verhindert hat. Jedenfalls ist sie aber verschieden von der α -Pyrrolidincarbonsäure. Das verdient hervorgehoben zu werden, da die analoge, aus Amino-hexensäure anhydrid durch Aufspalten mit Baryt erhaltene Substanz eine gewisse Aehnlichkeit mit der Pyrrolidincarbonsäure zu haben schien, die aber wohl nur zufällig gewesen ist.

619. L. W. Winkler: Die Darstellung reinen Aethylalkohols.

[Mittheilung aus dem Univers.-Labor. des Hrn. Prof. C. v. Than in Budapest.]

(Eingegangen am 25. October 1905.)

Der käufliche »absolute Alkohol« enthält bekanntlich immer noch 1–2 pCt. Wasser, ferner ist er auch gewöhnlich aldehydhaltig. Verfasser benöthigte zu seinen absorptiometrischen Versuchen vollständig reinen Aethylalkohols. Die zur Entwässerung gewöhnlich verwendeten Verfahren (Entwässern mit Kalk, Baryt, Natrium) ergaben kein befriedigendes Resultat, ebenso gelang es nicht, durch fractionirte Destillation den Aldehyd vollständig zu entfernen. Eben deshalb wurde das weiter unten beschriebene Verfahren ausgearbeitet, welches zur Reinigung des zu wissenschaftlichen Zwecken bestimmten Aethylalkohols besonders geeignet erscheint.

Zur Entfernung des Aldehyds bewährte sich Silberoxyd. Wird nämlich aldehydhaltiger Weingeist mit Silberoxyd versetzt und darin auch etwas Alkalihydroxyd gelöst, so ist der Weingeist nach mehrtägigem Stehen aldehydfrei. Das Silberoxyd oxydirt unter diesen Umständen, der allbekannten Reaction entsprechend, den Aldehyd zu Essigsäure, welche dann durch das Alkali gebunden wird. Zum Entfernen des Wassers bewährte sich metallisches Calcium. Dieses Metall wird seit 1–2 Jahren auf elektrolytischem Wege in Bitterfeld fabrikmässig dargestellt, sodass seiner praktischen Anwendung nichts mehr im Wege steht. Das zu den Vorversuchen benützte Calcium verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Hrn. Prof. Dr. Béla v. Lengyel in Budapest. Die Versuche wurden dann in grösserem Maassstabe wiederholt, wozu die elektrochemischen Werke in Bitterfeld mir eine genügende Menge des Metalls zur Verfügung zu stellen die Güte hatten.