

232 P. Gelmo und W. Suida: Über die Einwirkung aliphatischer Aldehyde auf aromatische Glycine.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für Chemische Technologie organischer Stoffe an der k. k. Technischen Hochschule in Wien.]

(Eingegangen am 15. April 1909.)

Der eine von uns machte vor einigen Jahren die Beobachtung, daß beim Zusammenmengen einer kalten wäßrigen Lösung von Phenylglycin mit etwas Formaldehyd-Lösung, die anfangs farblose und klare Lösung beim ruhigen Stehen bei gewöhnlicher Temperatur sich zu trüben beginnt und nach mehreren Stunden einen zuerst weißen, allmählich immer gelber werdenden Niederschlag ausscheidet.

Wir haben nun diesen Vorgang einer näheren Untersuchung unterworfen und die Versuche auch auf andere aromatische Glycine und auf Acetaldehyd ausgedehnt.

Trotzdem die Einwirkung von Phenylglycin und Formaldehyd bei Abwesenheit von irgendwelchen Kondensationsmitteln und bei gewöhnlicher Temperatur nahezu quantitativ verläuft, bereitete uns die Aufklärung des stattfindenden Vorganges große Schwierigkeiten, weil sich das entstehende Produkt in keiner Weise reinigen ließ. Der erhaltene Körper zeigte noch die amphoteren Eigenschaften der Glycine, erschien jedoch in allen bekannteren Lösungsmitteln unlöslich; zudem waren auch alle aus diesem Körper erhaltenen Produkte amorph. Wir haben die gebotenen Schwierigkeiten bis jetzt nur zum Teil überwunden; dennoch sehen wir uns aus äußeren Gründen veranlaßt, die bisher gewonnenen Resultate mitzuteilen.

Vor kurzer Zeit haben R. Behrend und R. Niemeyer¹⁾ über die Kondensation von Hydantoin und Formaldehyd berichtet. Sie erhalten hierbei auch amorphe Kondensationsprodukte. Es ist nun nicht unmöglich, daß in unseren erhaltenen Produkten, wenn auch nicht gleiche, so doch analoge Substanzen vorliegen.

Einwirkung von Formaldehyd auf Phenylglycin.

Die oben beschriebene Reaktion zwischen Phenylglycin und Formaldehyd haben wir zunächst unter verschiedenen Versuchsbedingungen durchgeführt, um festzustellen, ob hierbei der Verlauf der Reaktion ein verschiedener ist, bezw. ob hierbei verschiedene Produkte gewonnen werden können. Diese Variationen betrafen zunächst das quantitative Verhältnis der auf einander wirkenden Substanzen, dann auch den Wechsel des Lösungsmittels, sowie den Einfluß von Säuren und

¹⁾ Ann. d. Chem. **365**, 38.

Alkalien auf den Verlauf der Reaktion. Hierbei ließ sich feststellen, daß die Einwirkung des Formaldehyds auf Phenylglycin bei Abwesenheit sonstiger Substanzen stets in gleicher Weise verläuft, gleichgültig welches Verhältnis der einwirkenden Substanzen gewählt wird, und daß am besten das Verhältnis von 1 Mol. Formaldehyd auf 2 Mol. Phenylglycin genommen werden kann. Die Gegenwart von selbst geringen Mengen alkalischer oder saurer Mittel (mit Ausnahme von verdünnter Essigsäure) verhindert den Eintritt der Reaktion. Daß dies in der Tat der Fall ist, ergibt sich aus der Beobachtung, daß nach erfolgter genauer Neutralisation der sauren oder alkalischen Flüssigkeit die Bildung des Produkts erst allmählich eintritt, bzw. die Reaktion sich also nur in vollkommen neutraler oder schwach essigsaurer Lösung vollzieht. Andere Lösungsmittel als Wasser, wie z. B. Alkohol, verhindern ebenfalls den Eintritt der Reaktion: sie tritt erst ein, wenn man die alkoholische Lösung der beiden auf einander zur Einwirkung gebrachten Substanzen entsprechend stark mit Wasser verdünnt.

Zur Darstellung des Produkts aus Formaldehyd und Phenylglycin verfährt man am besten folgendermaßen:

15 g Phenylglycin werden in ca. 300 ccm Wasser gelöst, die Lösung auf Zimmertemperatur gebracht und mit 4—5 g 40-proz. Formaldehydlösung gut gemischt, wobei sich schon nach ungefähr 10 Minuten eine milchige Trübung der Flüssigkeit einstellt. Man läßt nun das Ganze etwa 24 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen, nach welcher Zeit sich ein grüngelber Niederschlag abgesetzt hat, der von dem farblosen Filtrat abfiltriert und mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen wird. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum stellt der so erhaltene Körper ein Chinolingelb-ähnliches, nunmehr körniges Pulver dar, welches unter dem Mikroskop betrachtet, aus zum Teil kettenförmig angeordneten, kugeligen Aggregaten besteht. Diese Substanz löst sich weder in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Petroleumäther usw., noch in irgendwie ansehnlicher Menge in Phenol, Nitrobenzol und Naphthalin. Hingegen löst sich dieser Körper (wir wollen ihn kurz in der Folge als Aminosäure bezeichnen) sehr leicht in verdünnten Mineralsäuren und Alkalien, sowie in Ammoniak und organischen Basen, wie Pyridin, Anilin usw. Für sich erhitzt, zersetzt sich die Aminosäure unter Kohlensäure-Abspaltung zwischen 90—120°, ohne einen charakteristischen Schmelzpunkt zu zeigen; schließlich verkohlt sie.

In salzsaurer Lösung entsteht mit Platinchlorid ein gelber, flockiger Niederschlag, welcher sich jedoch rasch unter Dunkelfärbung verändert. Ebenso gibt die saure Lösung der Substanz, mit Natriumnitritlösung versetzt, amorphe, gelbe Fällungen.

Da sich die Substanz in keinerlei Weise reinigen ließ, sich aber sonst als einheitlich zeigte, so blieb uns nichts anderes übrig, als zur Gewinnung von analysenreinem Material von ganz reinen Ausgangsmaterialien auszugehen und das daraus erhaltene Produkt noch gründlich mit Alkohol, Äther und Wasser zu waschen. Die Analyse der im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

0.1660 g Sbst.: 0.4152 g CO₂, 0.0825 g H₂O. — 0.1653 g Sbst.: 0.4126 g CO₂, 0.0825 g H₂O. — 0.1963 g Sbst.: 15.6 ccm N (12°, 754 mm). — 0.2013 g Sbst.: 16.3 ccm N (11°, 754 mm).

Gef. C 68.21, 68.06, H 5.52, 5.54, N 9.45, 9.64.

Aus diesen Zahlen berechnet sich dann die Formel: C₃₃H₃₂N₄O₆.

Ber. C 68.27, H 5.51, N 9.65,

wonach die Substanz, vorausgesetzt, daß ihr die durch die Formel gegebene Molekulargröße zukommt, sich nach der Gleichung:



gebildet haben müßte.

Versuche, Molekulargewichtsbestimmungen in Eisessiglösung durchzuführen, mißlingen, da es sich zeigte, daß die Substanz beim Erwärmen Kohlensäure verliert.

Bezüglich der Ausbeute an dieser Aminosäure ist zu bemerken, daß sie nahezu quantitativ ist. So erhielten wir z. B. aus 15 g Phenylglycin über 14.5 g der reinen Aminosäure.

Versetzt man eine ammoniakalische Lösung der Substanz mit Chlorbarium, so entsteht ein dicker, gelblich-weißer, flockiger Niederschlag des Bariumsalzes. Nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum ergab die Analyse:

1.0748 g Sbst.: 0.3400 g BaSO₄.

C₃₃H₃₀N₄O₆Ba. Ber. Ba 19.1. Gef. Ba 18.6.

In ähnlicher Weise gibt eine essigsäure Lösung der Aminosäure, mit einer Lösung von essigsäurem Kupfer versetzt, einen dunkelgrün gefärbten, voluminösen Niederschlag, der, abfiltriert, mit essigsäurehaltigem Wasser gründlich gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, folgenden Gehalt an Kupfer ergab:

0.8286 g Sbst.: 0.07895 g Cu.

C₃₃H₃₀N₄O₆Cu. Ber. Cu 9.83. Gef. Cu 9.52.

In gleicher Weise kann man auch andere Salze der Aminosäure gewinnen; nur die Alkalisalze sind in Wasser löslich.

Auf die oben angenommene Formel C₃₃H₃₂N₄O₆ berechnet, würde die Substanz, nach den Salzen zu schließen, als zweibasische Säure anzusehen sein.

Erhitzt man eine Lösung der Aminosäure in Eisessig mit dem halben Gewicht an Essigsäureanhydrid mehrere Stunden lang am Rückflußkühler und gießt das Reaktionsprodukt in Wasser, so scheidet

sich ein braungelber Körper aus, der am Filter gesammelt und mit Wasser und verdünntem Alkohol gewaschen wurde. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum bildet dieses Acetylprodukt ein braungelbes, amorphes Pulver, welches sich noch in alkalischen Flüssigkeiten auflöst, in Säuren jedoch unlöslich ist. In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist es aber nahezu unlöslich.

Die Analyse des Acetylproduktes ergab folgende Werte:

0.1422 g Sbst.: 0.3613 g CO₂, 0.0717 g H₂O. — 0.1620 g Sbst.: 0.4124 g CO₂, 0.0860 g H₂O. — 0.323 g Sbst.: 24.8 ccm N (11°, 747 mm).

Ber. C 69.67, H 5.81, N 9.03.

Gef. » 69.30, 69.42, » 5.6, 5.9, » 9.07.

Die daraus berechnete Formel C₃₆H₃₆N₄O₆ läßt schließen, daß beim Acetylieren ein Molekül Kohlensäure aus der ursprünglichen Aminosäure ausgetreten ist, während zwei Acetylgruppen eingetreten sind.

Das Verhalten der ursprünglichen Substanz beim Erhitzen, sowie auch das Resultat der Acetylierung dieser Substanz ließ vermuten, daß die Carboxylgruppen beim Erhitzen leicht abspaltbar sind, ähnlich wie dies beim Phenylglycin selbst der Fall ist. Zur Bestätigung dieser Vermutung wurde die ursprüngliche Substanz im Trocknenkasten so erhitzt, daß eventuell entweichende Gase Barytwasser zu passieren hatten. Es zeigte sich nun, daß von etwa 95° an konstante Entwicklung von Kohlensäure stattfand, welche bei der maximalen Temperatur von 120° nach mehreren Stunden beendet war. Das zurückgebliebene Pulver war etwas tiefer gelb gefärbt, als die ursprüngliche Substanz und hatte das Lösungsvermögen in alkalischen Flüssigkeiten vollständig verloren, während es noch immer in verdünnten Mineralsäuren leicht löslich war. Wir wollen nun im Folgenden diese Substanz, welche aus der Aminosäure durch Kohlendioxyd-Abspaltung gewonnen wurde, kurzweg als Base bezeichnen.

0.1612 g Sbst.: 0.4460 g CO₂, 0.0972 g H₂O. — 0.2216 g Sbst.: 21.4 ccm N (14°, 758 mm).

C₃₁H₃₂N₄O₂. Ber. C 75.61, H 6.5, N 11.40.

Gef. » 75.49, » 6.7, » 11.46.

Die Analyse bestätigt also die Annahme, daß in der Aminosäure C₃₃H₃₂N₄O₆ eine zweibasische Säure vorliegt, welche beim Erhitzen auf 120° ihre Carboxylgruppen abspaltet. Die erhaltene Base zeigt nun ein etwas verändertes Lösungsvermögen gegenüber der Aminosäure, indem sie im allgemeinen in den organischen Lösungsmitteln etwas löslich, in Chloroform sogar vollständig löslich ist. Die Base zeigt keinen Schmelzpunkt, sondern verkohlt direkt beim Erhitzen.

Die leichte Löslichkeit auch in Eisessig ließ erhoffen, daß eine Molekulargewichtsbestimmung möglich sei. Diese wurde auch nach der Siedemethode von Beckmann durchgeführt und ergab folgenden Wert:

Ber. M 492. Gef. M 480, 473.

Die gewonnenen Zahlen für das Molekulargewicht stimmen nicht schlecht mit der Formel $C_{31}H_{32}N_4O_2$ überein, so daß man wohl auch berechtigt ist, die Molekulargröße der Aminosäure entsprechend der Formel $C_{33}H_{32}N_4O_6$ M = 580 anzunehmen.

Es ist nicht gelungen, Salze dieser Base in analysenreinem Zustand zu gewinnen. Die Lösung des salzsauren Salzes verliert beim Eindampfen die Salzsäure vollständig. Ein schwer lösliches Platindoppelsalz konnte ebenfalls nicht gewonnen werden.

Erhitzt man die Base mit überschüssigem Essigsäureanhydrid durch mehrere Stunden am Rückflußkühler zum Kochen, verjagt dann den Überschuß an Anhydrid mit Alkohol, nimmt den Rückstand mit Eisessig auf und verdünnt die Lösung mit Wasser, so fällt ein dunkelbraunrotes, amorphes Produkt aus, welches durch Waschen mit Wasser und verdünntem Alkohol gereinigt und bei 100° getrocknet wurde. Auch dieses Produkt zersetzt sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen. Dieses Acetylprodukt löst sich in starkem Alkohol und in Eisessig mit dunkelbrauner Farbe auf und kann aus dieser Lösung durch Verdünnen mit Wasser wieder amorph gefällt werden.

0.1408 g Sbst.: 0.3670 g CO_2 , 0.0771 g H_2O . — 0.3055 g Sbst.: 22.8 ccm N (10° , 741 mm).

Ber. C 70.99, H 6.06, N 8.48.

Gef. » 71.03, » 6.07, » 8.78.

Aus den gefundenen Zahlen berechnet sich die Formel $C_{39}H_{10}N_4O_6$. Es zeigt sich somit, daß ein Tetraacetylprodukt der Base vorliegt.

Beim Versetzen einer salzsauren Lösung der Base mit Natriumnitrit scheidet sich ein beim nachherigen Waschen und Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum orangerot gefärbter, voluminöser Niederschlag aus, der nicht nur in allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, sondern auch in Säuren und Alkalien unlöslich ist.

0.1422 g Sbst.: 0.3515 g CO_2 , 0.0718 g H_2O . — 0.1819 g Sbst.: 22.8 ccm N (10° , 758 mm).

Ber. C 67.63, H 5.45, N 15.27.

Gef. » 67.42, » 5.61, » 15.08.

Die aus den Zahlen berechnete Formel $C_{31}H_{30}N_6O_4$ ergibt somit, daß in die Base zwei Nitrosogruppen eingetreten sind.

Weder Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung, noch ein Gemisch von Phosphortrichlorid und Phosphorpentachlorid zeigten eine Ein-

wirkung auf die Base, so daß über die Bindung der noch vorhandenen zwei Sauerstoffatome in ihr keine Aufklärung verschafft werden konnte. Jedenfalls sind in der Base vier ersetzbare Wasserstoffatome; ob diese sich nur am Stickstoff befinden, oder ob zwei derselben am Stickstoff und die zwei anderen am Sauerstoff gebunden sind, darüber war es uns bisher nicht möglich, eine Aufklärung zu verschaffen.

Alle Versuche, die Substanz durch Hydrolysierung mit verdünnten Mineralsäuren, auch unter Druck, oder mit verdünnten Alkalien zu spalten, schlugen bisher fehl. Stets resultierte, wie nachher die Analysen bewiesen, wieder die unveränderte Base.

Ebenso mißglückten bisher alle Versuche, durch Oxydation zu einheitlichen Produkten zu gelangen.

Die intensive Reduktion in salzsaurer Lösung mit Zinkstaub, durch mehrere Tage fortgesetzt, führte wohl zur teilweisen Bildung einer in Äther löslichen, lackartigen Substanz neben Spuren von Anilin, der größte Teil der Base schien jedoch unangegriffen zu sein. Die Base ist also ganz außerordentlich widerstandsfähig, was um so merkwürdiger erscheint, wenn man die leichte und quantitative Bildung der Aminosäure bei gewöhnlicher Temperatur und in neutraler wäßriger Lösung ins Auge faßt.

Wir haben nun eine Reihe von anderen Glycinen auf die Fähigkeit, in neutraler Lösung mit Formaldehyd Kondensationsprodukte zu liefern, untersucht und gefunden, daß Methylphenylglycin, *o*-Tolylglycin, *m*-Tolylglycin, *α*-Naphthylglycin, Phenylglycinyphenylglycin und Phenyliminodiessigsäure unter teilweise wenig modifizierten Versuchsverhältnissen analoge, meist amorphe Substanzen zu liefern imstande sind, während *p*-Tolylglycin, Oxanilsäure, Phenylelessigsäure, Phenoxylessigsäure und Hippursäure unter den gegebenen Bedingungen nicht reagieren.

Analysiert wurde bisher nur das Produkt aus Methylphenylglycin und Formaldehyd, welches aus Alkohol, in welchem es nicht unbedeutend löslich ist, in Blättchen krystallisiert erhalten werden konnte, die sich bei 75–80°, ohne einen scharfen Schmelzpunkt zu zeigen, zersetzen und sich in Eisessig beim Erwärmen mit tiefblauer Farbe auflösen. Die Analyse dieser Aminosäure ergab:

0.1514 g Sbst.: 0.3498 g CO₂, 0.0902 g H₂O. — 0.2241 g Sbst.: 17.1 ccm N (11°, 756 mm).

Ber. C 69.23, H 6.41, N 8.97.

Gef. » 69.02, » 6.62, » 9.12.

Die gefundenen Zahlen stimmen zu einer Formel C₃₇H₄₀N₄O₆, welche Substanz in der Tat ein Homologes des Kondensationsproduktes aus Phenylglycin und Formaldehyd darstellt.

Wir wollen nun zum Schlusse nicht unerwähnt lassen, daß wir auch andere aliphatische Aldehyde in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen haben. Die Arbeiten werden in der angegebenen Richtung fortgesetzt.

233. L. Balbiano: Über die Scheidung von Allyl- und Propenylverbindungen in ätherischen Ölen.

[Mitteilung aus dem Organ.-chem. Laboratorium des K. Polytechnikums Turin.]

(Eingegangen am 26. März 1909.)

In einer Mitteilung im vorjährigen Jahrgang der »Berichte«¹⁾ macht F. W. Semmler gelegentlich einer Untersuchung über Elemicin und Isoelemicin die Bemerkung, daß es bisher den Chemikern, welche sich mit der direkten Untersuchung der ätherischen Öle, einer doch theoretisch und technisch sehr wichtigen Gruppe der organischen Chemie, beschäftigen, an einem sicheren Merkmal fehlt, das gestattet, die Bestandteile, die das Radikal »C₃H₅« enthalten, in ihren zwei strukturisomeren Formen, den »Allyl«- und »Propenyl«-Isomeren, zu erkennen und von einander zu scheiden. Denselben Mangel empfindet H. Thoms²⁾ in seiner wertvollen Arbeit über französisches Petersilienöl. Er zählt alle Reaktionen und physikochemischen Konstanten auf, welche zur Unterscheidung der Isomerie der beiden Radikale »C₃H₅« vorgeschlagen worden sind, aber übersieht dabei ganz und gar die Reaktion, die für diese Unterscheidung einzig und allein als sicher in Betracht kommt. Den beiden deutschen Chemikern scheint eben vollständig die zusammenfassende Mitteilung, die ich im Jahre 1905 in diesen Berichten³⁾, in demselben Jahre ausführlich in den Atti della R. Accademia dei Lincei⁴⁾ und ein Jahr darauf in der Gazzetta chimica Italiana⁵⁾ veröffentlicht habe, bei der Abfassung ihrer oben zitierten Abhandlungen entgangen zu sein⁶⁾. Von dieser Arbeit haben die deutschen, französischen und englischen Zeitschriften ausführliche Referate gebracht; auch wurde die von mir aufgefundeue charakteri-

¹⁾ Diese Berichte **41**, 2183 [1908]. ²⁾ Diese Berichte **41**, 2753 [1908].

³⁾ Diese Berichte **36**, 3575 [1903]. ⁴⁾ Atti R. Accad. Lincei **1905**.

⁵⁾ Gazz. chim. Ital. **36**, 237 [1906].

⁶⁾ In einer späteren Mitteilung (diese Berichte **41**, 2751 [1908]) zitieren indes Semmler und Bartelt meine Untersuchung.