

Die *l*-Camphersulfosäure ist demnach noch mit geringen Mengen *d*-Camphersulfosäure verunreinigt gewesen.

Danach ist die Spaltung der *d,l*-Camphersulfosäure in die optisch-aktiven Komponenten durchgeführt und ein weiteres Argument dafür erbracht, daß der sogenannte synthetische Campher die Racemform des natürlichen ist.

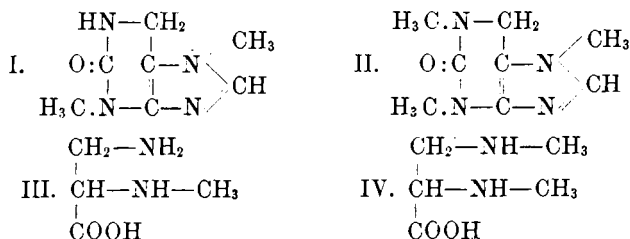
#### 460. Julius Tafel und Edward P. Frankland: Diaminosäuren aus Desoxyxanthinen.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 5. August 1909.)

Vor 10 Jahren haben Baillie und Tafel das Produkt der elektrolitischen Reduktion des Kaffees, das Desoxykaffein (II), eingehend untersucht<sup>1)</sup> und unter anderem auch die Einwirkung von Barythydrat bearbeitet. Es wurde nachgewiesen, daß bei längerem Kochen mit Barytlösung ein Molekül Bariumcarbonat und außerdem Bariumformiat gebildet wird. Dagegen ist es damals nicht gelungen, die bei der Spaltung entstehende Aminosäure zu isolieren, und der Konstitutionsbeweis für das Desoxykaffein ist in anderer Weise erbracht worden.

Wir haben<sup>2)</sup> nun diese Lücke ausgefüllt und sowohl aus dem Desoxykaffein, als dem Desoxytheobromin (I) die entstehenden Diaminopropionsäuren, nämlich die 1.2-Di-methylamino-propionsäure (IV) und die 1-Methylamino-2-amino-propionsäure (III) gewonnen.



<sup>1)</sup> Diese Berichte **32**, 3212 [1899].

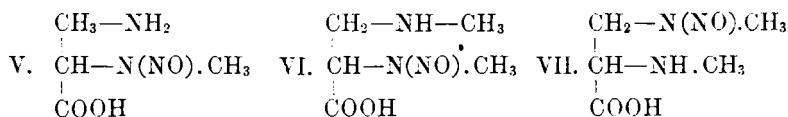
<sup>2)</sup> Vergl. die Diss. von Edw. P. Frankland: »Gewinnung von Diaminosäuren aus Desoxyxanthinen«. Würzburg 1908.

Bei einigen ergänzenden Versuchen hat mich Hr. Dr. Schübel in dankenswerter Weise unterstützt.

Tafel.

Wir haben zuerst das Desoxytheobromin in Angriff genommen, weil nach den Untersuchungen von Tafel und Mayer<sup>1)</sup> dieses von allen Desoxyxanthinen am leichtesten der Hydrolyse durch alkalische Mittel zugänglich ist.

Die beiden neugewonnenen Aminosäuren stimmen in ihren allgemeinen Eigenschaften mit der Diamino-propionsäure, welche zuerst von Klebs<sup>2)</sup> dargestellt worden ist, und welche später Tafel aus der Tetrahydro-harnsäure durch Hydrolyse gewonnen hat überein, insbesondere darin, daß sie wasserbeständige, in Alkohol unlösliche Salze mit einem Äquivalent Säure bilden. Von der monomethylierten Säure läßt sich übrigens mit Leichtigkeit auch ein Dihydrochlorid darstellen; bei der dimethylierten ist seine Darstellung an der leichten Esterifizierbarkeit bei Gegenwart von Alkohol gescheitert. Aus beiden Säuren lassen sich gut krystallisierende Mononitroso-produkte gewinnen. Dem aus der monomethylierten Säure ist zweifellos die Formel (V) zuzuschreiben; bei der dimethylierten Säure scheinen zwei Isomere zu entstehen, für welche die Entscheidung zwischen den Formeln (VI) und (VII) zunächst nicht getroffen werden kann. Außerdem läßt sich aus der Di-methylamino-propionsäure auch ein Dinitrosoprodukt herstellen, das wir aber nicht krystallisiert erhielten.



<sup>1)</sup> Diese Berichte **41**, 2554 [1908]. In dieser Publikation findet sich Seite 2547 folgender Passus: »Bezüglich der Hydrolyse der Xanthine durch alkalische Mittel liegen Versuche von E. Fischer mit Kali vor, welche es wahrscheinlich machen, daß der Grad der Spaltbarkeit mit der Acidität der Xanthine in direktem Zusammenhang stehe. Nachdem in neuerer Zeit Keerfood Wood die Acidität der Xanthine nach physikalisch-chemischen Methoden bestimmt hat, muß angenommen werden, daß jene Beziehung in der vermuteten Einfachheit nicht besteht«. Hr. Geheimrat Emil Fischer hatte die Güte, mich darauf aufmerksam zu machen, daß er (diese Berichte **31**, 3269 [1898]) eine Proportionalität zwischen Acidität und Widerstand gegen die Aufspaltung durch Alkali nicht angenommen, vielmehr den Hauptwert auf den Unterschied zwischen den vollständig methylierten, also ganz neutralen, und den partiell methylierten Xanthinen gelegt habe.

Ein solcher Unterschied, dahingehend, daß die neutralen Körper besonders leicht aufgespalten werden, ist bei den Xanthinen, Harnsäuren und Hypoxanthinen unverkennbar. Bei den Desoxyxanthinen dagegen ist dieser Unterschied verwischt. Das Desoxykaffein wird etwas schwieriger gespalten, als das Desoxytheobromin, welches saure Eigenschaften hat. Tafel.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chemie **19**, 301 [1894].

## Experimentelles.

**Barytspaltung des Desoxytheobromins.**

1 Tl. Desoxytheobromin<sup>1)</sup> wird mit 10 Tln. kristallisiertem Barythydrat und 50 Tln. Wasser 5 Stunden lang in einer Nickelflasche am Rückflußkühler zum gelinden Sieden erhitzt. Dann wird ohne Kühler zur Entfernung der Hauptmengen der flüchtigen Basen einige Zeit gekocht, die fast farblose Flüssigkeit heiß mit Kohlendioxyd gesättigt und vom Bariumcarbonat abfiltriert. Aus dem Filtrat wird das Barium durch verdünnte Schwefelsäure vorsichtig entfernt, dann das schwach rotbraun gefärbte Filtrat mit  $\frac{2}{3}$  Tl. konzentrierter Salzsäure versetzt und im Vakuum aus dem siedenden Wasserbade zum Sirup abdestilliert, wobei die bei der Spaltung gebildete Ameisensäure mit überdestilliert. Zu dem erkalteten Sirup wird absoluter Alkohol hinzugegeben, worauf das Hydrochlorid der Aminosäure zunächst ölig ausfällt, aber rasch kristallisiert. Die Ausbeute an Hydrochlorid betrug etwa 57% der theoretisch möglichen Menge.

## 1-Methylamino-2-amino-propionsäure.

Die freie Säure kann sowohl aus dem Hydrochlorid als auch aus dem Sulfat mit Silberoxyd bzw. Baryt dargestellt werden. Sie hinterbleibt beim Eindampfen der wäßrigen Lösung als rasch kristallisierender Sirup. Sie wurde durch Aufnehmen mit wenig heißem Wasser und Zusatz von absolutem Alkohol umkristallisiert. So enthält sie Kristallwasser, welches im Vakuum über Schwefelsäure entweicht.

0.1884 g zwischen Papier getrockn. Sbst.: 0.0249 g Verlust.

$C_4H_{10}O_2N_2 + H_2O$ . Ber.  $H_2O$  13.24. Gef.  $H_2O$  13.22.

0.1887 g wasserfreie Sbst.: 0.2791 g  $CO_2$ , 0.1437 g  $H_2O$ . — 0.0898 g Sbst.: 0.1330 g  $CO_2$ , 0.0671 g  $H_2O$ . — 0.0705 g Sbst.: 14.3 ccm N (17°, 754 mm). — 0.2040 g Sbst.: 42.3 ccm N (17°, 760.5 mm).

$C_4H_{10}O_2N_2$ . Ber. C 40.68, H 8.47, N 23.72.

Gef. » 40.34, 40.39, » 8.45, 8.30, » 23.35, 24.10.

Die Säure kristallisiert in wohlausgebildeten Prismen, welche bei raschem Erhitzen erst gegen 160° unter Zersetzung schmelzen. Bei langsamem Erhitzen aber tritt die Zersetzung unter Umständen schon viel früher ein. Die Säure ist in Wasser sehr leicht löslich. Die

<sup>1)</sup> Für die Darstellung des Desoxytheobromins ist die früher gegebene Vorschrift (diese Berichte **32**, 3196 [1899]) dahin zu vereinfachen, daß die Reduktionsflüssigkeit direkt mit Ammoniak neutralisiert wird, wobei das Desoxytheobromin in einer Ausbeute von 90% der theoretisch möglichen Menge auskristallisiert.

Lösung reagiert auf Lackmus sehr deutlich, jedoch nicht sehr stark alkalisch; gegen Curcuma ist sie neutral. Beim Erwärmen mit Kupferoxyd entsteht eine blaue Lösung. In Alkohol ist die Säure sehr schwer, in Äther nicht löslich.

Hydrochloride der Methylamino-amino-propionsäure.

Monohydrochlorid. Das wie oben beschrieben dargestellte Salz wurde durch mehrmaliges Aufnehmen mit wenig Wasser und Wiederausfällen mit Alkohol gereinigt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2189 g Subst.: 0.2492 g CO<sub>2</sub>, 0.1387 g H<sub>2</sub>O. — 0.1512 g Subst.: 24.1 ccm N (19°, 741 mm). — 0.1571 g Subst.: 0.1441 g AgCl.

C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>.HCl. Ber. C 31.07, H 7.12, N 18.13, Cl 22.92.  
Gef. » 31.04, » 7.04, » 17.89, » 22.65.

Das Salz färbt sich beim Erhitzen im Capillarrohr über 200° braun und schmilzt bei 210—212° unter stürmischer Zersetzung. Es löst sich bei 19° in 3.2 Teilen Wasser auf; die wäßrige Lösung reagiert auf Lackmus schwach, aber deutlich sauer, auf Methylorange neutral und wird durch absoluten Alkohol sehr leicht gefällt. Es bilden sich tafelförmige Krystalle des rhombischen Systems: (100), (110), (001), (011), (101)<sup>1)</sup>.

In Alkohol und Äther ist das Salz unlöslich.

Bis-Hydrochlorid. 1 Teil Säure wurde mit 5 Teilen konzentrierter Salzsäure erwärmt, dann tropfenweise Wasser zugegeben, bis in der Wärme alles in Lösung ging und mit alkoholischer Salzsäure bis zum Bleiben der öligen Trübung versetzt. Nach kurzer Zeit trat Krystallisation von 1.4 Teilen salpeterähnlicher Krystalle ein. Das Salz wurde mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet.

0.2714 g Subst.: 0.4051 g AgCl.

C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>.2 HCl. Ber. Cl 37.11. Gef. Cl 36.92.

Das Bis-Hydrochlorid beginnt bei 185° sich zu färben und schmilzt unter Zersetzung bei 190—192°. Es löst sich in Wasser mit stark saurer Reaktion auf Methylorange. Wird es mit wenig Wasser erwärmt und dann wieder mit Alkohol gefällt, so fallen die plattenförmigen Krystalle des Monohydrochlorids aus, welche erst gegen 210° schmelzen.

Methylamino-amino-propionsäure-Sulfat.

Das Salz wurde direkt aus Desoxytheobromin dargestellt, indem wie oben beschrieben verfahren, aber zu der bariumfrei gemachten Lösung statt Salzsäure die berechnete Menge Schwefelsäure zugegeben und dann eingedampft wurde. Aus dem zurückbleibenden Sirup fällt Alkohol ein farbloses Öl, das rasch krystallisiert.

C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ber. N 12.96, S 14.81.  
Gef. » 12.97, » 14.99.

<sup>1)</sup> Für diese Messungen schulden wir Hrn. Dr. Heimbucher und Hrn. Kraus im mineralogischen Institut besten Dank.

Das Sulfat bildet wohlausgebildete Tetraeder, welche von 165° ab sintern und (bei raschem Erhitzen) bei 185—188° unter starkem Schäumen sich zersetzen. Es ist in etwa 1.6 Teilen Wasser von 18° löslich mit saurer Reaktion auf Lackmus, in Alkohol und Äther unlöslich.

Methylamino-amino-propionsäure-Nitrat.

Aus dem Hydrochlorid mit Silbernitrat bereitet, krystallisiert aus Wasser in Prismen, welche gegen 185° unter Zersetzung schmelzen.

$C_4H_{10}O_2N_2 \cdot HNO_3$ . Ber. C 26.52, H 6.08, N 23.21.  
Gef. » 26.28, » 6.03, » 23.52.

1-Methylamino-2-amino-propionsäure-äthylester-Hydrochlorid.

Die Aminosäure wird nur sehr langsam durch alkoholische Salzsäure verestert. Wenn man jedoch das Hydrochlorid mit alkoholischer Salzsäure unter Einleiten von Chlorwasserstoff kocht, so tritt nach etwa 18 Stunden völlige Lösung ein. Diese wurde durch Destillation konzentriert und mit Äther gefällt. Es fiel ein Öl aus, welches rasch krystallinisch erstarrte. Das Salz wurde mit wenig kaltem Wasser aufgenommen und durch Zugabe von Alkohol gefällt.

0.1538 g Sbst.: 17.35 ccm N (19°, 751 mm). — 0.0811 g Sbst.: 0.1026 g AgCl. — 0.6098 g Sbst.: 0.7661 g AgCl.

$C_6H_{14}O_2N_2 \cdot 2 HCl$ . Ber. N 12.80, Cl 32.36.  
Gef. » 12.81, » 31.23, 31.02.

Das Esterhydrochlorid schmilzt unter Zersetzung bei etwa 176°.

Dibenzoyl-1-methylamino-2-amino-propionsäure.

Die Verbindung wurde nach Schotten-Baumann dargestellt und durch Aufnehmen mit absolutem Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt.

$C_{18}H_{18}O_4N_2$ . Ber. C 66.29, H 5.52, N 8.59.  
Gef. » 65.78, » 5.64, » 8.70.

Undeutlich krystallinisches Pulver, schmilzt ohne Zersetzung bei 202—204°.

1-Methylnitrosamino-2-amino-propionsäure.

2 g Monohydrochlorid der Aminosäure werden mit 2 g frisch bereitetem Silbernitrit vermischt und mit 5 ccm Wasser geschüttelt. Es tritt rascher Umsatz des Silbersalzes ein, zunächst ohne erhebliche Gasentwicklung. Beim Stehen erwärmt sich jedoch die Masse, und es entweicht Stickstoff. Zugleich wird deutlicher Nitrosamingeruch bemerkbar. Nach einigen Stunden wurde abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen. Die intensiv gelb gefärbte Lösung liefert mit Alkohol eine ölige Trübung, und beim Stehen krystallisieren graue, harte Krystallkrusten aus (0.65 g). Aus der Mutterlauge konnte nichts

Krystallinisches mehr erhalten werden. Das Rohprodukt wurde in wenig heißem Wasser gelöst, die Lösung mit Tierkohle erwärmt und das schwach gelbliche Filtrat mit dem 3-fachen Volumen Alkohol versetzt, wobei rasch Krystallisation eintrat.

0.1146 g Sbst.: 0.1390 g CO<sub>2</sub>, 0.0636 g H<sub>2</sub>O. — 0.0879 g Sbst.: 22.9 ccm N (24°, 745.5 mm).

C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 32.65, H 6.12, N 28.57.

Gef. » 33.08, » 6.17, » 28.63.

Das Nitrosamin bleibt beim Erhitzen bis etwa 200° unverändert, färbt sich dann braun und schwarz und zersetzt sich bei 210—212° unter stürmischer Gasentwicklung. Die Substanz ist in Wasser leicht löslich mit saurer Reaktion auf Lackmus und krystallisiert in wasserfreien, kleinen Tetraedern. Sie liefert die Liebermannsche Nitrosaminreaktion sehr kräftig.

Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade tritt lebhafte Entwicklung von nitrosen Gasen auf, und aus der wenig gelb gefärbten, im Vakuum über Schwefelsäure eingedampften Lösung läßt sich mit Alkohol das *Bis*-Hydrochlorid der Methylamino-amino-propionsäure (s. oben) in kurzen, dicken Prismen ausfällen.

0.1157 g Sbst.: 14.9 ccm N (21°, 755 mm). — 0.1117 g Sbst.: 0.1670 g AgCl.

C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> · 2 HCl. Ber. N 14.67, Cl 37.11.

Gef. » 14.55, » 36.91.

### Barytspaltung des Desoxykaffeins.

Bei den Versuchen von Tafel und Mayer<sup>1)</sup> entsprach die nach 4-stündigem Erhitzen von 0.18 g Desoxykaffein mit 2 g krystallisiertem Barythydrat und 10 g Wasser auf 100° gebildete Menge Bariumcarbonat der Spaltung von 56% des Ausgangsmaterials. Daß der Rest des letzteren tatsächlich unverändert bleibt, wurde neuerdings dadurch nachgewiesen (mit Dr. Schübel), daß eine, wie eben beschrieben, aus 0.36 g Desoxykaffein gewonnene Spaltungsflüssigkeit im Rohr unter Schütteln abgekühlt und nach dem Öffnen des Rohrs mit dem halben Volumen Chloroform durchgeschüttelt wurde. Chloroform und wäßrige Flüssigkeit wurden vom Bariumcarbonat und auskrystallisierten Barythydrat abgesaugt und die wäßrige Lösung noch mehrmals mit Chloroform geschüttelt. Die Chloroformlösung hinterließ 0.18 g unverändertes Desoxykaffein oder 50% der ursprünglichen Menge. Daß die Wägung des Bariumcarbonats für die gespaltene Menge etwas höhere Zahlen gab, liegt wohl daran, daß das bei der Spaltung gebildete Bariumformiat unter den Bedingungen des Versuchs z. T. in Bariumcarbonat übergeht. Immerhin zeigt unser Versuch, daß auch die Wägung des letzteren ein ziemlich richtiges Bild von der Beständigkeit des Desoxykaffeins gegen Barythydrat liefert.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 41, 2555 [1908], Tabelle III.

Trotzdem das Desoxykaffein langsamer gespalten wird als das Desoxytheobromin, hat es sich für die Gewinnung der Di-methylamino-propionsäure vorteilhafter erwiesen, bei niedriger Temperatur zu arbeiten und dafür die Hydrolyse längere Zeit fortzusetzen.

20 g Desoxykaffein<sup>1)</sup> werden mit 200 g krystallisiertem Barythydrat und 1 l Wasser in einer mit Kork verschlossenen Nickelflasche 50 Stunden im 80° warmen Wasserbade erwärmt. Die farblose Flüssigkeit wurde mit Kohlendioxyd in der Hitze gesättigt, dann filtriert und das stark alkalische Filtrat im Vakuum auf etwa die Hälfte abdestilliert. Dann wurden die vorhandenen geringen Mengen Barium mit Schwefelsäure sorgfältig ausgefällt, dann auf 1 Mol. Desoxykaffein 2 Mol. Chlorwasserstoff zugegeben und im Vakuum zur Trockne abdestilliert. Der zurückbleibende braungelbe Sirup wird zweckmäßig in Wasser gelöst und solange mit Silberoxyd versetzt, bis die Reaktion auf Methylorange nur mehr schwach ist. Das Filtrat vom Chlorsilber wird wieder im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit nicht zu wenig Alkohol zum Sieden erhitzt. Dabei geht noch vorhandenes Methylaminhydrochlorid nebst Verunreinigungen in Lösung, während das Monohydrochlorid der Aminosäure vollkommen farblos zurückbleibt. Es wurden so etwa 8 g Salz erhalten.

#### 1.2-Di-methylamino-propionsäure.

Die freie Säure, welche wir sowohl aus dem Hydrochlorid mit Silberoxyd, als aus dem Sulfat mit Baryt darstellten, zeigt sehr viel geringeres Krystallisationsvermögen als die monomethylierte Säure und ähnelt hierin mehr der Diaminopropionsäure. Wir haben von einer Analyse der Säure abgesehen.

#### 1.2-Di-methylamino-propionsäure-Monohydrochlorid.

Das wie oben bereitete Salz wurde durch Lösen in wenig Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1495 g Sbst.: 21.9 ccm N (18°, 750 mm). — 0.1853 g Sbst.: 0.1556 g AgCl.

$C_5H_{12}O_2N_2 \cdot HCl$ . Ber. N 16.61, Cl 21.02.

Gef. » 16.70, » 20.73.

Das Salz schmilzt bei etwa 180° unter stürmischer Zersetzung. Es löst sich in Wasser sehr leicht mit saurer Reaktion auf Laekmus und neutraler auf Methylorange. Die konzentrierte Lösung wird von Äthylalkohol ölig gefällt. Das Öl erstarrt rasch. Methylalkohol fällt kein Öl, dagegen tritt bald Krystallisation sternförmig vereinigter Prismen auf. In reinem Methyl- und Äthylalkohol ist das Salz ebenso wie in Ätner unlöslich. Aus dem

<sup>1)</sup> Das Desoxykaffein wird am besten durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol gereinigt und dabei vollkommen farblos erhalten.

Monohydrochlorid ein *Bis*-Hydrochlorid darzustellen, mißlang. 0.5 g Salz wurden in 0.5 g konzentrierter Salzsäure gelöst, nach dem Abkühlen 3 g absoluter Alkohol zugegeben. Die Lösung blieb klar, beim Reiben mit dem Glasstab trat sofort Krystallisation ein. Nach  $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen wurde filtriert, mit Alkohol und Äther gewaschen; das Salz (0.6 g) zeigte die Eigenschaften und sehr nahe den Chlorgehalt des sogleich zu beschreibenden Esterhydrochlorids.

0.1756 g Sbst.: 0.2193 g AgCl.

$C_7H_{18}O_2N_2Cl_2$ . Ber. Cl 31.33. Gef. Cl 30.86.

#### Di-methylamino-propionsäure-äthylester-Hydrochlorid.

Das Aminosäure-monohydrochlorid wird in möglichst wenig warmem Wasser gelöst, mit warmer alkoholischer Salzsäure im Überschuß versetzt und einige Minuten erwärmt. Beim Erkalten tritt ölige Trübung und beim Reiben mit dem Glasstab rasche Krystallisation eines körnigen, farblosen Niederschlags ein.

0.1219 g Sbst.: 13.3 ccm N ( $22^\circ$ , 755 mm). — 0.2216 g Sbst.: 0.2798 g AgCl.

$C_7H_{18}O_2N_2Cl_2$ . Ber. N 12.02, Cl 31.33.

Gef. » 12.20, » 31.23.

Das Salz schmilzt, im Capillarrohr erhitzt, zwischen  $120^\circ$  und  $125^\circ$  ohne sichtliche Zersetzung zusammen, erstarrt aber wieder krystallinisch, um sich dann gegen  $180^\circ$  unter Gasentwicklung zu zersetzen. Es löst sich in Wasser sehr leicht zu einer auf Methylorange stark sauer reagierenden Flüssigkeit.

#### Mononitrosamine der Di-methylamino-propionsäure.

Es wurde wie bei der monomethylierten Säure beschrieben verfahren, wobei keine Gasentwicklung eintrat. Beim Einengen der Lösung im Vakuum über Schwefelsäure schieden sich rechtwinklige Tafeln ab, welche mehrmals aus Wasser unter Zugabe von Alkohol umkrystallisiert wurden und dann bei  $270^\circ$  unter Zersetzung schmolzen.

0.0563 g Sbst.: 0.0786 g  $CO_2$ , 0.0355 g  $H_2O$ . — 0.0326 g Sbst.: 7.6 ccm N ( $23^\circ$ , 754 mm).

$C_5H_{11}O_3N_3$ . Ber. C 37.26, H 6.83, N 26.09.

Gef. » 38.07, » 7.02, » 26.06

Die Säure löst sich in Wasser leicht mit stark saurer Reaktion auf Lackmus, ist wenig löslich in Alkohol und liefert die Liebermannsche Nitrosaminreaktion.

Aus der wäßrigen Mutterlauge dieser Säure krystallisierten Nadeln vom Schmp.  $186^\circ$ , welche ebenfalls die Zusammensetzung des Nitrosamins zeigten.

0.0760 g Sbst.: 17.31 ccm N ( $20^\circ$ , 759 mm).

$C_5H_{11}O_3N_3$ . Ber. N 26.09. Gef. N 26.02.

Es liegen also hier wohl die beiden isomeren Nitrosamine vor. Ihre nähere Untersuchung steht noch aus. Wird das Monohydrochlorid der



Di-methylamino-propionsäure mit 2 Mol. Silbernitrit verrieben und dieses Gemenge in 1 Mol. warme Normalsalzsäure unter Umschütteln eingetragen, so tritt wohl der Geruch nach salpetriger Säure auf, aber es entweichen keine größeren Mengen nitroser Gase. Wurde vom Silberniederschlag abfiltriert und im Vakuum zur Trockne abdestilliert, so blieb ein stark sauer reagierender, schwach gelblich gefärbter Sirup, welcher nicht kristallisierte. Er lieferte kräftige Liebermannsche Reaktion und ist zweifellos die Dinitroso-di-methylamino-propionsäure. Wir haben sie noch nicht näher untersucht.

#### 461. Julius Tafel: Elektrolytische Reduktion von Isoamylmethylketon zu Isoheptan.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 5. August 1909.)

Vor kurzer Zeit habe ich<sup>1)</sup> mitgeteilt, daß die elektrolytische Reduktion in der Form, in welcher sie zur Darstellung von Kohlenwasserstoffen aus den Acetessigestern geeignet ist, auch zur Überführung von Isoamylmethylketon in Isoheptan dienen kann. Wenn man aber hierbei, wie es bei den Acetessigestern mit sehr gutem Erfolg geschah, Bleikathoden anwendet, so tritt die Bildung von organischen Bleiverbindungen störend in den Vordergrund<sup>2)</sup>, und wir erhielten aus dem Isoamylmethylketon nur etwa 25% der theoretisch möglichen Menge an Kohlenwasserstoff.

Ein weit besseres Resultat wird erzielt bei Verwendung von Cadmiumkathoden. Wir haben einen Apparat benutzt, welcher ganz analog dem für Acetessigester verwendeten gebaut war, aber nur halb soviel Kathodenflüssigkeit faßte und außerdem statt der Bleikathode einen mit Wasser kühlbaren Hohlzylinder aus Cadmium trug. In diesem Apparat konnten 7.5 g des Ketons reduziert werden, welche durch Übergießen mit 22.5 g 30-prozentiger Schwefelsäure und Auffüllen mit 96-prozentigem Alkohol auf 75 ccm gelöst waren.

Es wurde 70 Minuten lang mit 38 Ampere bei 58—60° reduziert und alle 5 Minuten 1.5 ccm 60-prozentige Schwefelsäure in den Kathodenraum nachgefüllt. Nach Beendigung wurde die Kathodenflüssigkeit aus dem Apparat ausgesaugt und durch neue ersetzt und so die

<sup>1)</sup> Diese Berichte **42**, 2551 [1909].

<sup>2)</sup> Vergl. Tafel: diese Berichte **39**, 000 [1906]. Inzwischen hat Hr. Renger im hiesigen Institut die Bildung von Bleialkylen bei der Reduktion von Ketonen an Bleikathoden näher untersucht und wird in Kürze darüber berichten.