

32—42 % der Theorie. Das Döbnersche Verfahren ist dabei durch die Notwendigkeit, sehr große Ölbäder zu benutzen und durch das lästige Schäumen der Reaktionsmasse recht unbequem. Gelegentlich synthetischer Versuche, zu denen Brenztraubensäure in größerem Maßstabe gebraucht wurde, haben wir das Erlenmeyersche Verfahren unter wechselnden Versuchsbedingungen nachgeprüft und gefunden, daß die Bedingung für ein bequemes Arbeiten und vortreffliche Ausbeuten gerade in der entgegengesetzten Richtung liegen, wie sie die besonderen Vorsichtsmaßnahmen der Döbnerschen Vorschrift anzuzeigen scheinen. Das Wesentliche der Neuerung ist die Benutzung einer Metallretorte und rasches Erhitzen mit starker Flamme. Unter diesen Umständen können 500 g gestoßene Weinsäure mit 780 g technischem Kaliumbisulfat grob gemischt aus einer Kupferretorte von 2 l Inhalt destilliert werden, ohne daß der Inhalt störend aufschäumt oder gar übersteigt. Die Kupferretorte wird gegen den ziemlich starken Angriff des geschmolzenen Bisulfates innen zweckmäßig durch eine Auskleidung mit Asbestpapier und Wasserglas geschützt und mit einem kräftigen Gaskocher (Fletschers Radialbrenner) erhitzt; die Destillation dauert $\frac{1}{2}$ Stunde. Das Destillat fängt man in einer mit Kältegemisch gekühlten Vorlage auf, die außerdem mit einem aufsteigenden Kühler verbunden ist; ein Wattlepfropf am Ende des Kühlers hält noch ein wenig sonst nicht kondensierbare Brenztraubensäure zurück. Gewicht des Destillates 350 g, daraus werden durch fraktionierte Destillation an der 5-Kugelkolonne im Vakuum 176 g reine kristallisierte Brenztraubensäure, Sdp. 59—60° bei 12 mm (Badtemperatur 70°) gewonnen, entsprechend einer Ausbeute von 60 % der Theorie. Vorlauf 134 ccm = 142 g, darin sind nach Titration und spez. Gewicht noch 27 g Brenztraubensäure enthalten, somit insgesamt 193 g entsprechend 69 % entstanden.

Die vorstehende Beobachtung ist im Zusammenhang mit noch nicht abgeschlossenen Arbeiten gemacht worden, für welche die Jubiläumstiftung für die Deutsche Industrie in dankenswerter Bereitwilligkeit Mittel zur Verfügung gestellt hat.

346. Emil Fischer und Géza Zemplén: Nachtrag zu den Mitteilungen über ϵ -Amino- α -guanido-capronsäure¹⁾ und über neue Synthese von Amino-oxysäuren und von Piperidonderivaten²⁾.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 11. Juli 1910.)

Bei der Spaltung der ϵ -Benzoylamino- α -guanido-capronsäure mit Salzsäure entsteht, wie schon berichtet, das Dihydrochlorid eines Anhydrids der ϵ -Amino- α -guanidocapronsäure, welche wir mit dem salzsauren Kreatinin verglichen haben. Um daraus die freie Base,

¹⁾ Diese Berichte 43, 934 [1910]. ²⁾ Diese Berichte 42, 4878 [1909].

für die wir den Namen ε -Amino- α -guanido-capronsäure-Anhydrid beibehalten wollen, zu gewinnen, haben wir folgenden etwas umständlichen Weg einschlagen müssen. Die kalte, wäßrige Lösung des Dihydrochlorids wird kurze Zeit mit überschüssigem Silbersulfat geschüttelt, bis alles Chlor gefällt ist. Aus dem Filtrat entfernt man das Silber und die Schwefelsäure quantitativ durch Salzsäure und Barytwasser und verdampft schließlich die klare Flüssigkeit unter vermindertem Druck zur Trockne, wobei eine fast farblose, undeutlich krystallinische Masse zurückbleibt. Die aus 2 g Hydrochlorid erhaltene Menge wird in 15 ccm heißem Methylalkohol gelöst, mit 5 ccm Äthylalkohol versetzt, und im Exsiccator langsam verdunstet. Die Base scheidet sich dann als farbloses, krystallinisches Pulver ab, welches aber unter dem Mikroskop keine charakteristische Form zeigt. Die Ausbeute an reinem Präparat betrug ungefähr die Hälfte des salzsauren Salzes. Für die Analyse wurde im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1698 g Subst.: 0.3075 g CO_2 , 0.1275 g H_2O . — 0.1702 g Subst.: 49.0 ccm N über 33-proz. Kalilauge (21°, 756 mm).

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{ON}_4$ (170.15). Ber. C 49.37, H 8.29, N 32.94.
Gef. » 49.39, » 8.40, » 32.77.

Die Base färbt sich im Capillarrohr gegen 175—185° ziegelrot, und gibt gegen 190° unter Gasentwicklung eine braungelbe Flüssigkeit. Sie ist in Wasser leicht löslich und reagiert stark alkalisch. In heißem Methylalkohol ist sie noch ziemlich leicht löslich, schwerer in Äthylalkohol und fast unlöslich in Äther. Die wäßrige Lösung gibt mit Silbernitrat und wenig Ammoniak einen dicken, weißen Niederschlag. Dieser löst sich in überschüssigem Ammoniak, aber unmittelbar nachher entsteht in der Lösung ein neuer Niederschlag, der von dem ersten schon durch die äußere Form unterschieden ist. Beim Schütteln der wäßrigen Lösung der Base mit Silberoxyd entsteht eine unlösliche Silberverbindung. Deshalb läßt sich die Base nicht direkt aus dem Hydrochlorid durch Silberoxyd isolieren. Kocht man die wäßrige Lösung des salzsauren Salzes mit nicht zu viel Fehlingscher Lösung, so wird diese entfärbt, und nach einiger Zeit entsteht ein fast farbloser Niederschlag. Letzterer bildet sich rascher, wenn man von vornherein einen Überschuß an Fehlingscher Lösung anwendet, wobei dann aber keine völlige Entfärbung eintritt.

Außer dem früher beschriebenen Dihydrochlorid und dem kurz erwähnten Pikrat haben wir noch das Chloroplatinat dargestellt, das die Zusammensetzung $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{ON}_4 + \text{H}_2\text{PtCl}_6$ hat, und also dem Dihydrochlorid entspricht. Um es zu bereiten, übergießt man das salzsaure Salz mit einer konzentrierten alkoholischen Lösung von Platinchlorid im Überschuß. Zu-

erst findet Lösung statt, aber sehr bald fällt das Chloroplatinat als gelbes krystallinisches Pulver. Es ist in Wasser recht leicht, in absolutem Alkohol aber sehr schwer löslich. Aus heißem verdünntem Alkohol kommt es rasch in mikroskopischen gelben und ziemlich derben Krystallen, die sich beim raschen Erhitzen zwischen 220 und 230° grau färben und von 230—240° unter Gasentwicklung ganz zersetzen. Für die Analyse waren sie im Vakuum-essiccator getrocknet.

0.1940 g Sbst.: 0.1042 g CO₂, 0.0533 g H₂O. — 0.2970 g Sbst.: 0.0993 g Platin.

C₇H₁₆ON₄PtCl₆ (579.93). Ber. C 14.49, H 2.78, Pt 33.63.

Gef. » 14.65, » 3.07, » 33.43.

Wie früher schon erwähnt, wird auch die *m*-Nitrobenzoyl- δ -amino- α -bromvaleriansäure durch die starke wäßrige Guanidinlösung rasch angegriffen, aber das hierbei entstehende Produkt unterscheidet sich von der ϵ -Benzoylamino- α -guanidocaprinsäure durch die große Löslichkeit in Wasser bzw. in der Guanidinlösung. Erst durch Zusatz von Alkohol und Äther und langes Stehenlassen ist es uns gelungen, ein krystallinisches Produkt abzuscheiden und auch durch Umlösen aus wenig heißem Wasser zu reinigen. Aber die Ausbeute war so wenig befriedigend, daß wir die Versuche mit Rücksicht auf die von besserem Erfolge begleitete Untersuchung des Hrn. S. P. L. Sørensen¹⁾ über die δ -Benzoylamino- α -guanidovaleriansäure abgebrochen haben.

In der Mitteilung über »Neue Synthese von Amino-oxysäuren und von Piperidon-Derivaten« haben wir angegeben, daß sich aus den hydrolytischen Spaltprodukten der Gelatine ein amorphes und deshalb nicht analysiertes Präparat abscheiden ließ, welches gewisse Ähnlichkeit mit dem synthetisch erhaltenen β -Oxy- α -piperidon zeigte. Eine eingehende Untersuchung des Produktes hat aber ergeben, daß es größtenteils aus Anhydriden von α -Aminosäuren bestand, und es ist uns nicht gelungen, daraus β -Oxy- α -piperidon oder die entsprechende δ -Amino- α -oxyvaleriansäure zu isolieren. Wir halten es deshalb für überflüssig, die umständlichen Methoden, die bei dieser Untersuchung zur Anwendung kamen, näher zu beschreiben.

Was die von uns empfohlene Umwandlung von α -Bromsäuren in die zugehörigen Oxysäuren durch Kochen mit Wasser und Calciumcarbonat betrifft, so glauben wir nachträglich darauf hinweisen zu müssen, daß die Darstellung der Glykolsäure aus Chloressigsäure durch vielstündiges Erhitzen mit Wasser und Calciumcarbonat längst bekannt ist und im großen benutzt wird, weil das Calciumglykolat besonders gut krystallisiert. — Aber daß der Ersatz des Broms durch Hydroxyl

¹⁾ Diese Berichte 43, 649 [1910].

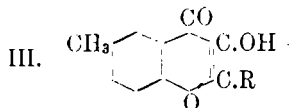
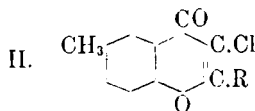
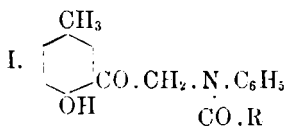
unter gleichen Bedingungen so außerordentlich rasch, in 10—15 Minuten, stattfindet, und daß deshalb das Calciumcarbonat in vielen Fällen als milde Base ausgezeichnete Resultate bei dieser Reaktion gibt, war vor unseren Versuchen nicht bekannt und konnte auch nach der großen Arbeit von Lossen¹⁾ über halogenierte aliphatische Säuren nicht einmal vermutet werden.

347. K. Auwers: Über *C*- und *O*-Acylderivate der Cumaranone oder 2-Oxycumarone.

[Mitbearbeitet von K. Müller und R. Apitz.]

(Eingegangen am 11. Juli 1910.)

Läßt man auf die Ester des *o*-Chloraceto-*p*-kresols organische Basen einwirken, so entstehen, wie früher²⁾ gezeigt, unter Wanderung der Säurereste Verbindungen des Typus I, doch bilden sich daneben regelmäßig noch andere stickstoffhaltige Substanzen. Auf Grund ge-



wisser Überlegungen hoffte man die Menge dieser Nebenprodukte herabdrücken zu können, wenn man dem Gemisch der reagierenden Körper ein mildes Alkali, z. B. Soda oder Pottasche, hinzufügte. Indessen nahm die Reaktion nunmehr einen ganz unerwarteten Verlauf, denn an Stelle der verschiedenen Stickstoffverbindungen wurden ausschließlich stickstofffreie Körper gewonnen; statt der organischen Basen hatte also lediglich das Alkalicarbonat auf die Ester eingewirkt.

Die neuen Verbindungen, die in den bisher untersuchten Fällen in vortrefflicher, mitunter fast quantitativer, Ausbeute erhalten werden,

¹⁾ Ann. d. Chem. **300**, 1; **342**, 112.

²⁾ Ann. d. Chem. **364**, 151, 168 [1909].