

Substanz läßt sich ebenso wenig in krystallinischen Zustand bringen wie die natürliche Heptaacetyl-amygdalinsäure. Schmp. gegen 90°.

Polarimetrische Bestimmungen in Chloroform. 0.0640 g Sbst., Gesamtgewicht 14.8588 g, spez. Gew. 1.4859, Drehung im 1-dm-Rohr bei 15° + 0.04°.

$$[\alpha]_D^{15} = + 6.25^{\circ} \text{ (in Chloroform).}$$

Ein zweites Präparat gab folgende Zahlen: 0.0853 g Sbst., Gesamtgewicht 14.8625 g, spez. Gew. 1.48625, Drehung im 1-dm-Rohr bei 15° + 0.09°;

$$[\alpha]_D^{15} = + 10.55^{\circ}.$$

Heptaacetyl-amydalinsäure-Präparate zeigen — je nach dem Grad der Racemisierung des Mandelsäure-Restes bei der Temperatur der Verseifung — Drehungen, die meistens zwischen 0° und + 30° fallen.

Bestimmung der Reduktion nach der Hydrolyse. Vor der Hydrolyse mit Säuren reduziert das Präparat die Fehlingsche Lösung gar nicht, nach der Hydrolyse aber stark. 0.0230 g Sbst. gaben nach der Verseifung mit Natronlauge und Ansäuern der Lösung, so daß sie 5% Salzsäure enthält, nach 2-stdg. Hydrolyse im kochenden Wasserbade 43.8% Glucose, während die Theorie 46.72% verlangt, berechnet für $C_{34}H_{42}O_{30} = 770.51$.

Hrn. Dr. Alfons Kunz spreche ich für seine wertvolle Hilfe meinen wärmsten Dank aus.

181. Karl Friedrich Schmidt: Über den Imin-Rest¹⁾.

[Aus d. organ. Abtlg. d. Chem. Instituts d. Akademie Åbo, Finnland.]

(Eingegangen am 8. Januar 1924.)

Während die früheren Untersuchungen über den Zerfall des Azo-imids nur zu Ammoniak geführt haben²⁾, entsteht unter dem Einfluß von konz. Schwefelsäure bei mäßigem Erwärmen (schließlich bis auf 100°) eine Lösung, die Hydroxylamin in erheblichen Mengen enthält. Daß die nach der Gleichung $N_3H + H_2O = N_2 + H_2N.OH$ zu erwartende Hydroxylamin-Ausbeute nicht erreicht wird, beruht auf einer oxydierenden Nebenwirkung der Schwefelsäure, die auch an dem Auftreten von schwefliger Säure erkannt wird. Außer Spuren von Ammoniak sind weitere Reaktionsprodukte nicht nachzuweisen.

Bedeutend leichter, aber in anderem Sinne, wird in Benzol gelöste Stickstoffwasserstoffsäure an einer Berührungsfläche mit konz. Schwefelsäure zersetzt. Die Gasentwicklung hält hier bei Zimmertemperatur tagelang und bis zum vollständigen Verschwinden des Stickstoffwasserstoffs an, wenn nur die angewendete Menge Schwefelsäure dazu ausreichend war. Dabei scheidet sich aus der Säureschicht reichlich Hydrazin-Sulfat aus. In Lösung findet sich wenig Hydroxylamin und Anilin.

Führt man die Zersetzung benzolischer Stickstoffwasserstoffsäure durch Schwefelsäure bei etwa 60° unter Turbinieren durch, so kehrt sich das Verhältnis der gebildeten Mengen Hydrazin und Anilin um, die Säureschicht erstarrt nach dem Verdünnen mit Eis zu einem Krystallbrei von Anilin-Sulfat, untermischt mit wenig Hydrazin-Sulfat.

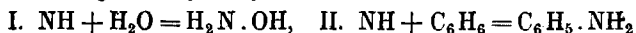
Alle diese Umsetzungen sind nur als Reaktionen des Restes NH zu erklären, der aus dem Azo-imid durch Abspaltung eines Moleküls Stickstoff

¹⁾ vergl. K. F. Schmidt, Acta Academiae Aboensis math. et phys. II, 1 und Z. Ang. 36, 511.

²⁾ B. 23, 3027 [1890]; J. pr. [2] 58, 261; Am. Soc. 29, 18; B. 24, 2947 [1891].

entsteht; sie zeigen deshalb auch zahlreiche Analogien mit den Reaktionen der aus Aziden durch Stickstoff-Abspaltung entstehenden Reste.

Für die Bildung von Hydroxylamin und Anilin bedürfen die Gleichungen:



keiner Erläuterung; betreffend I sei auf die Umsetzung des Phenylazids hingewiesen, welche über Phenyl-hydroxylamin zu *p*-Amino-phenol führt³⁾, für II geben die Umsetzungen der Sulfonazide zahlreiche Analogien⁴⁾.

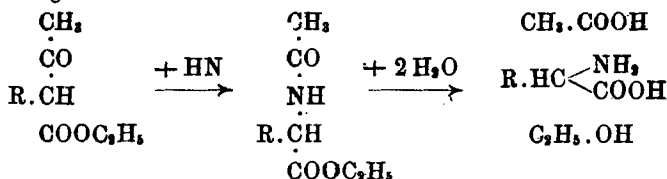
Die Bildung von Hydrazin aus NH setzt zunächst die Vereinigung von 2 Imin-Resten zum Diimin voraus, wobei an einen Gleichgewichtszustand $2\text{NH} \rightleftharpoons \text{HN}:\text{NH}$ zu denken ist. Das gebildete Diimin zerfällt dann seinerseits weiter nach Thiele⁵⁾ in Stickstoff und Hydrazin: $2\text{HN}:\text{NH} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH}_2$.

Durch Zusatz von anlagerungsfähigen Verbindungen (Carbonylverbindungen) wird die Zersetzung der Stickstoffwasserstoffsäure durch Schwefelsäure stark beschleunigt und das entstehende Radikal sofort der oxydierenden Einwirkung der konz. Schwefelsäure entzogen, so daß es gelingt, quantitativ ein NH aus einem Molekül N_3H abzufangen. Ketone (Benzophenon, Aceton) liefern dabei Säure-amide nach dem Schema: $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{R} + \text{NH} = \text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{R}$. Für Aldehyde ist Umsatz in 2 Richtungen möglich:



je nach der Menge der angewendeten Säure wird III oder IV begünstigt. Für den Mechanismus ist nach einer zuerst von R. Stollé vorgeschlagenen Auffassung⁶⁾ Anlagerung von NH zu einem Zwischenprodukt $\text{R} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{N} <$ anzunehmen, das entweder Wasser-Abspaltung (III) oder Beckmann-Curtiussche Umlagerung⁷⁾ (IV) erleidet.

Die Verwendung von β -Keton-säuren zum Abfangen des Imin-Restes hat eine vorzügliche Synthese für α -Amino-säuren ermöglicht, die allgemein anwendbar und den bisherigen Methoden an Einfachheit und Ausbeuten überlegen ist.



Molekulare Mengen Alkyl-acetessigester und Stickstoffwasserstoffsäure, gelöst in Benzol, werden unter Umrühren und Kühlen zu konz. Schwefelsäure zugetropft, dabei wird die berechnete Menge Stickstoff abgespalten. Beim Verdünnen der Schwefelsäure-Schicht mit Eis scheiden sich die Acetylverbindungen der Amino-säureester ab, aus denen die Amino-säuren durch Hydrolyse erhalten werden. Glykokoll,

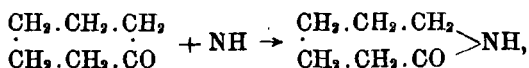
³⁾ B. 19, 314 [1886]; Z. Ang. 24, 2 [1911]. Obwohl Bamberger, A. 424, 233, dieser Auffassung widerspricht und ein Chinol als Zwischenprodukt annimmt, gewinnt die Griebsche Auffassung wieder an Wahrscheinlichkeit, wenn aus NH und H_2O Hydroxylamin entsteht.

⁴⁾ Die Literatur über Sulfonazide findet sich zusammengestellt B. 55, 1571 [1922].

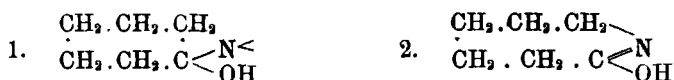
⁵⁾ A. 271, 134. ⁶⁾ Chem. Gesellschaft Heidelberg, Juli 1923.

α -Amino-buttersäure, Leucin, α -Amino-isoamyl-essigsäure, Phenyl-alanin, Asparaginsäure und Dibenzyl-amino-essigsäure wurden bisher als Beispiele hergestellt mit Ausbeuten, die zwischen 80 und 98% liegen. Amino-isoamyl-essigsäure und Dibenzyl-amino-essigsäure sind bisher in der Literatur nicht beschrieben.

Cyclische Ketone lagern NH unter Ringerweiterung an, aus Cyclohexanon entsteht so das ϵ -Leucin-lactam

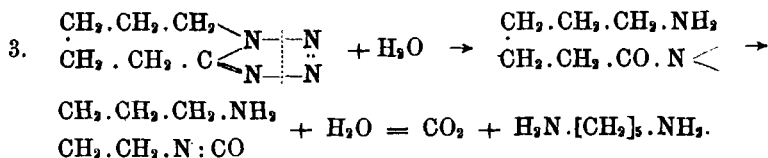


welches bekanntlich auch durch Beckmannsche Umlagerung des Cyclohexanon-oxims erhalten werden kann⁷⁾. Verwendet man aber die Stickstoffwasserstoffsäure im Überschuß, so erfolgt gleichzeitig noch Anlagerung eines Moleküls N_3H unter Wasser-Abspaltung. Die Anlagerung muß an ein Zwischenprodukt (1) oder an die tautomere Form (2) des ϵ -Leucin-lactams

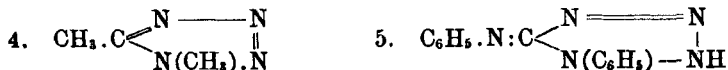


erfolgen, da das fertige Lactam unter den Reaktionsbedingungen kein Azomid mehr anlagert.

Für das Reaktionsprodukt ließ sich die Formel 3 durch Spaltung mit Salzsäure im Einschlußrohr beweisen. Es entstehen Stickstoff, CO_2 und Pentamethyldiamin nach folgendem Schema:



Auch acyclische Ketone bilden mit überschüssiger Stickstoffwasserstoffsäure und Schwefelsäure Tetrazole, indem gleichzeitig NH und N_3H angelagert werden. Aus Aceton entsteht so eine Verbindung von der Zusammensetzung $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_4$, der jedenfalls die Formel 4 zukommt;



aus Benzophenon bildet sich unter gleichzeitiger Einwirkung von 2NH-Resten und einem Molekül Stickstoffwasserstoffsäure 5-Phenylimino-1-phenyl-1.2-dihydropentazol (Formel 5), das von Busch und Bauer⁸⁾ aus Amino-diphenyl-guanidin und salpetriger Säure dargestellt worden ist.

Ausführliche Mitteilung erfolgt an anderer Stelle.

⁷⁾ A. 312, 187. ⁸⁾ B. 33, 1069 [1900].