

345. N. Schlesinger: Über die räumlichen Verhältnisse um das Kupferatom.

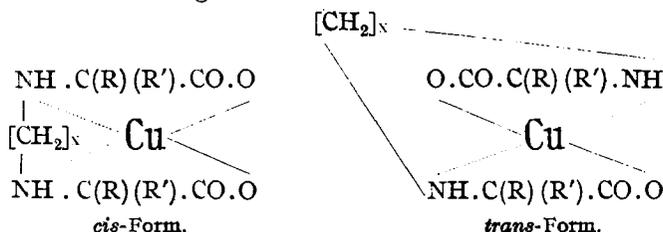
(Eingegangen am 6. August 1925.)

Bekanntlich besitzt Kupfer in den meisten Verbindungen die Koordinationszahl vier. Nun können aber die vier mit dem Zentralatom koordinativ zusammenhängenden Atome oder Atomgruppen entweder, wie beim Kohlenstoff, Stickstoff usw., in den vier Ecken eines Tetraeders liegen (räumliche Anordnung) oder aber, wie beim Platin, die vier Ecken eines Vierecks besetzen (ebene Anordnung). Die Entscheidung wird auf Grund der Isomerie-Erscheinungen ermöglicht, und zwar ist nur im letzteren Falle eine *cis-trans*-Isomerie nach dem Typus der Platosammin- und Platosemidiammin-Verbindungen denkbar. Bisher war es jedoch nicht gelungen, stereoisomere Kupfersalze darzustellen, und so mußte die Frage bezüglich der räumlichen Anordnung um das Kupferatom noch unentschieden bleiben. Bei den Kupfersalzen der von mir untersuchten Bis-iminosäuren stieß ich jedoch auf eigentümliche Verhältnisse, die nur im Sinne einer *cis-trans*-Isomerie gedeutet werden können und somit die ebene Anordnung der mit dem Kupferatom koordinativ verbundenen Atomgruppen beweisen. Dieser Befund stimmt mit der Lage des Kupfers im Periodischen System, ähnlich dem Platin, am Ende einer kleinen Periode (im Sinne Mendelejeffs), während die räumliche Anordnung in der Mitte der kleinen Perioden anzutreffen ist, z. B. in der vierten und fünften Gruppe (Kohlenstoff, Stickstoff usw.).

Die allgemeine Formel der Bis- $[\alpha]$ -imino-säuren ist: $(R)(R')C(CO_2H).NH.[CH_2]_x.NH.C(CO_2H)(R)(R')$. Ähnlich den Amino-säuren geben sie blaue innerkomplexe Salze, was sowohl durch Molekulargewichts- als auch durch Leitfähigkeits-Bestimmungen bewiesen wird. Nun gelingt es aber, außer dieser dunkelblauen, wasser-löslichen Form noch eine zweite, in Wasser und den meisten üblichen Solvenzien unlösliche, rötlich-violette Form zu gewinnen, und auch sie hat normales Molekulargewicht, wie an der Phenol-Lösung kryoskopisch bestimmt wurde.

Dieser Befund kann schwerlich anders als im oben angedeuteten Sinne einer *cis-trans*-Isomerie erklärt werden; denn beide Salzformen haben genau die gleiche Zusammensetzung. Eine solche Auffassung wird weiterhin unterstützt durch die Art der Verteilung der beiden Salzreihen auf die verschiedenen Klassen der Bis- $[\alpha]$ -imino-säuren, wodurch auch die Zuordnung der blauen und violetten Form zur *cis*- und *trans*-Reihe ermöglicht wird.

Für die Äthylen- und Trimethylen-bis- $[\alpha]$ -imino-säuren kennt man nämlich nur die blaue Kupfersalz-Reihe, für Dekamethylen-bis- $[\alpha]$ -imino-säuren nur die violette. Ein Blick auf die Strukturformeln erklärt sofort diese Sachlage:



Offenbar darf man *cis*-Salze für Säuren mit nicht allzu großem x erwarten (Äthylen- und Trimethylen-Reihe), während bei größerem x die *trans*-Salze begünstigt werden (Dekamethylen-Reihe). Bei mäßig großem x müssen hiernach beide Salzformen (*cis*- und *trans*-) existenzfähig sein, und dementsprechend konnte ich tatsächlich für gewisse Penta- und Heptamethylen-bis- $[\alpha$ -imino-säuren] beide Salzreihen gewinnen und ihre gegenseitige Umwandlung beobachten. Von Wichtigkeit ist, daß der Unterschied zwischen der blauen und violetten Salzform auch in Lösung bestehen bleibt, und daß ihre gegenseitige Umwandlung sich an dem allmählichen Farbenumschlage der Lösung kundgibt. Somit kann es sich hier unmöglich nur um einen Unterschied in der Struktur der Krystallgitter der festen Salze handeln, sondern es liegt wirkliche Isomerie vor.

Beschreibung der Versuche.

1. Äthylen-bis- $[\alpha$ -imino-säuren].

Bezüglich der Darstellung und Eigenschaften der Äthylen-bis- $[\alpha$ -imino-säuren] vergleiche man meine früheren Mitteilungen¹⁾. Nachzutragen ist Folgendes:

Das Kupfersalz der Äthylen-bis- $[\alpha$ -imino-isobuttersäure] kristallisiert aus verd. Alkohol mit 4 Mol. Wasser.

0.1787 g lufttrocknes Salz verloren bei 135° 0.0348 g.

$C_{10}H_{18}O_4N_2Cu + 4H_2O$. Ber. H_2O 19.72. Gef. H_2O 19.47.

Molekulargewichts-Bestimmung in Wasser.

0.1893 g Salz, 14.99 g H_2O : $-\Delta t = 0.068^\circ$. — 0.4406 g Salz, 14.99 g H_2O : $-\Delta t = 0.155^\circ$.

$C_{10}H_{18}O_4N_2Cu + 4H_2O$. Ber. Mol.-Gew. 365. Gef. Mol.-Gew. 339, 341.

Mol. Leitfähigkeit in wäßriger Lösung bei 25°.

Verdünnung in Liter 250 500

Gef. 4.3, 4.0, 4.8.

Es wurde der Versuch gemacht, Äthylen-bis- $[\alpha$ -amino-säuren] aus Äthylenbromid und Amino-säuren darzustellen. Hierbei stellte sich aber heraus, daß freie Amino-säuren (α -Amino-isobuttersäure) beim Erhitzen im Rohr auf 170—180° selbst nach 8 Stdn. nicht reagieren (kaum nachweisbare Spuren von Bromwasserstoff), bei Verwendung ihrer Ester an Stelle der freien Amino-säuren die Reaktion allerdings im gewünschten Sinne vor sich geht, die Ausbeuten an Bis-iminosauren aber unbefriedigend bleiben (etwa 7% der Theorie); gleichzeitig wird Zersetzung der Ausgangsstoffe beobachtet (hoher Druck im Rohr). Möglich, daß bei Verwendung anderer, weniger beständiger Dibromide der Erfolg ein besserer wäre.

2. Trimethylen-bis- $[\alpha$ -imino-säuren].

Diese Säurereihe unterscheidet sich von den Äthylen-bis- $[\alpha$ -imino-säuren] durch die glatte Verseifbarkeit der Nitrile und die Wasserlöslichkeit der freien Säuren, was auch für die Pentamethylen-bis- $[\alpha$ -imino-säuren] vor Jahren von mir gefunden wurde²⁾. Entscheidend ist hier offenbar die gegenseitige Lage der beiden Iminogruppen, doch könnte der Unterschied in der Löslichkeit auch in Beziehung zur geraden oder ungeraden Zahl der Kohlen-

¹⁾ N. Schlesinger, B. 44, 1135 [1911], 45, 1486 [1912], 47, 2406 [1914].

²⁾ B. 47, 2406 [1914].

stoffatome in der Polymethylen-Kette stehen, wie es schon früher für Diamino-säuren beobachtet wurde³⁾.

Trimethylen-bis-[α -imino-isobuttersäure].

Nitril, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CN})\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}(\text{CN})(\text{CH}_3)_2$.

7.35 g salzsaures Trimethylendiamin und 7.0 g Cyankalium wurden mit 10 ccm Wasser und 6.3 g reinstem Aceton übergossen — unter starker Erwärmung bildete sich eine Ölschicht. Nach Zugabe von 100 ccm Äther wurde über Nacht stehengelassen, der Äther abgossen, der Rest ausgeäthert. Nach Verdunsten des Äthers krystallisiert das Nitril in schönen, durchsichtigen Platten, welche bei 91–92° schmelzen und in Wasser und Äther schwer löslich sind. Die Ausbeute an Nitril ist 96% d. Th.

0.2239 g Sbst. (über Schwefelsäure getrocknet): 0.5197 g CO_2 , 0.1946 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4$ (208.2). Ber. C 63.39, H 9.68. Gef. C 63.30, H 9.74.

Das Chlorhydrat wurde wie üblich aus der trocknen ätherischen Lösung mit Chlorwasserstoff gefällt.

0.1491 g Sbst.: 11.0 ccm n_{10} - AgNO_3 . — $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4$, 2HCl. Ber. Cl 25.22. Gef. Cl 26.15.

Säure, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}(\text{CO}_2\text{H})(\text{CH}_3)_2$.

Die freie Säure wird leicht erhalten durch Verseifen des Nitrils mittels rauchender Salzsäure in der Kälte mit nachfolgendem Kochen. Nach Eindampfen und sukzessiver Behandlung mit Silberoxyd und Schwefelwasserstoff erhält man die Säure beim Umkrystallisieren aus Wasser in sehr charakteristischen, zu Sphärolithen verbundenen krystallinischen Fäden, und gleichzeitig erscheinen am Boden einzelne Krystalle. Letztere unterscheiden sich von den Fäden im Wassergehalt.

Fäden. 0.1212 g Sbst.: 0.2103 g CO_2 , 0.1006 g H_2O . — 0.3389 g Sbst. verloren 0.0441 g bei 125°.

$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. C 46.77, H 9.30, H_2O 12.77. Gef. C 47.32, H 9.30, H_2O 13.01.

Krystalle. 0.1586 g Sbst.: 0.2900 g CO_2 , 0.1312 g H_2O . — 0.1190 g Sbst. verloren 0.0078 g bei 150°. (Das Wasser wird sehr schwer abgegeben.)

$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Ber. C 49.96, H 9.17, H_2O 6.81. Gef. C 49.87, H 9.27, H_2O 6.55.

Die Säure ist in Wasser äußerst löslich, unlöslich in Alkohol, schmilzt noch nicht bei 360°.

Kupfersalz: Es wurde aus Säure und Kupfercarbonat dargestellt, ist in Wasser leicht löslich und krystallisiert daraus mit 3 Mol. Wasser in schönen, dunkelblauen, zentimeterlangen Krystallen (Präparat II). Beim Trocknen bekommt die Farbe einen Stich ins Violette. Das Salz krystallisiert schön auch aus Alkohol (Präparat I).

Präp. II. 0.1411 g Sbst. gaben bei der Elektrolyse (im Schwefelsäure-Bad) 0.0243 g Cu. — 0.9619 g Sbst. verloren 0.1416 g bei 130°.

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cu} + 3\text{H}_2\text{O}$. Ber. Cu 17.57, H_2O 14.94. Gef. Cu 17.22, H_2O 14.72.

Präp. I. 0.1611 g Sbst.: 0.0331 g Cu.

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cu}$. Ber. Cu 20.65. Gef. Cu 20.54.

Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch in Wasser für I bestimmt und erwies sich normal:

0.5229 g Sbst., 14.99 g H_2O : — $\Delta t = 0.216^\circ$. — 0.4327 g Sbst., 14.99 g H_2O : — $\Delta t = 0.183^\circ$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cu}$. Ber. Mol.-Gew. 307.8. Gef. Mol.-Gew. 297.2, 290.2.

³⁾ S. P. L. Sörensen und A. C. Andersen, H. 56, 250 [1908].

Trimethylen-bis-[α -imino-phenyl-essigsäure].Nitril, $C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(CN) \cdot C_6H_5$.

7.35 g salzsaures Trimethylendiamin und 7.0 g Cyankalium wurden mit 100 ccm einer Mischung gleicher Volumina Wasser und Carbinol (acetonfrei) übergossen und mit 10.5 g Benzaldehyd versetzt. Sofort schied sich unter starker Erwärmung ein schweres Öl aus, das bald erstarrte. Nach Zugabe von 50 ccm Wasser wurde das Nitril den nächsten Tag abgesogen, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

0.1956 g Sbst.: 0.5373 g CO_2 , 0.1200 g H_2O . $C_{18}H_{20}N_4$. Ber. C 74.95, H 6.63. Gef. C 74.92, H 6.88.

Dieses Nitril löst sich leicht in Benzol, schwer in Alkohol oder Äther, gar nicht in Wasser. Krystallisiert aus Äther in rhombischen Platten. Sintert im zugeschmolzenen Capillarrohr bei 96° und schmilzt zu einer farblosen Flüssigkeit bei $97-98^{\circ}$. Ausbeute 10.7 g (ber. 15.2 g). Zum Unterschied vom früher beschriebenen⁴⁾ entsprechenden Nitril der Äthylen-bis-[α -imino-phenyl-essigsäure] wird es von rauchender Salzsäure glatt ohne jegliche Spaltung verseift.

Säure, $C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot C_6H_5$.

Das Nitril (9.7 g) wurde mit rauchender Salzsäure (200 ccm) übergossen; auch in 24 Stdn. trat keine Lösung ein. Nach Verdünnen mit Wasser (200 ccm) wurde bis zur Lösung gekocht, eingedampft, der trockne Rückstand in verd. Salzsäure gelöst. Die nach dem Eindampfen ausgeschiedenen Krystalle wurden in verd. Salzsäure gelöst und mit Soda neutralisiert, alles eingedampft und auf dem Wasserbade scharf (!) getrocknet. Hierauf konnte die Säure durch Ausziehen mit kaltem Wasser und Waschen mit Alkohol und Äther sofort rein erhalten werden.

0.1507 g Sbst. (lufttrocken): 0.3688 g CO_2 , 0.0895 g H_2O . $C_{19}H_{22}O_4N_2$. Ber. C 66.60, H 6.49. Gef. C 66.74, H 6.66.

Die Säure ist ganz unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und schmilzt noch nicht bei 300° .

Das Chlorhydrat entsteht beim Einengen einer Lösung der Säure in verd. Salzsäure. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, schwer löslich in siedendem Alkohol, leichter in Carbinol. Krystallisiert ohne Wasser.

0.2214 g Sbst.: 10.65 ccm $n/10$ - $AgNO_3$. — $C_{19}H_{22}O_4N_2$, 2HCl. Ber. Cl 17.16. Gef. Cl 17.05.

Das Kupfersalz entsteht beim Kochen einer innigen Mischung von Säure und Kupfercarbonat mit Wasser. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser, in dem das Salz schwer löslich ist, bildet es einen hübschen Filz dunkelblauer Nadelchen. Beim Trocknen ändert sich die Farbe nur wenig.

0.1341 g Sbst.: 0.0260 g CuO. — 0.7578 g Sbst. verloren 0.0325 g bei 120° . $C_{19}H_{20}O_4N_2Cu + H_2O$. Ber. Cu 15.07, H_2O 4.26. Gef. Cu 15.01, H_2O 4.29.

Methylester,

 $C_6H_5 \cdot CH(CO_2CH_3) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(CO_2CH_3) \cdot C_6H_5$.

5.5 g analysierte Säure wurde mit 200 ccm Carbinol übergossen und kochend mit Chlorwasserstoff gesättigt, worauf rasche Lösung eintritt. Nach Vertreiben des Carbinols im Vakuum, Absaugen und vorsichtigem (!) Waschen

⁴⁾ loc. cit.

mit Alkohol und Äther wurde das Ester-Chlorhydrat (5 g) über Natronkalk getrocknet. Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol.

0.1590 g Sbst.: 7.13 ccm n_{10} -AgNO₃. — C₂₁H₂₆O₄N₂, 2 HCl. Ber. Cl 16.00. Gef. Cl 15.90.

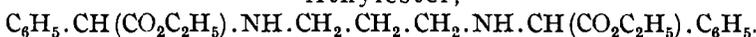
Der freie Ester wurde auf übliche Weise in Freiheit gesetzt. Die nach Verdampfen des Äthers über Schwefelsäure hinterbliebenen Krystalle wurden analysiert.

0.2180 g Sbst.: 0.5450 g CO₂, 0.1426 g H₂O.

C₂₁H₂₆O₄N₂. Ber. C 68.05, H 7.09. Gef. C 68.18, H 7.39.

Der Ester ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol. Schmp. unscharf 66.5—68.5°.

Äthylester,



Darstellung, wie beim Methylester angegeben. Schöne, durchsichtige Platten. Schmp. 42.8—43.8°.

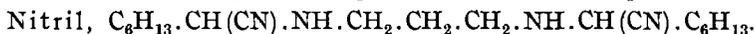
0.1521 g Sbst.: 0.4052 g CO₂, 0.1089 g H₂O.

C₂₃H₃₀O₄N₂. Ber. C 69.31, H 7.61. Gef. C 69.45, H 7.67.

Das Chlorhydrat des Esters ist leicht löslich in Wasser, beim Erhitzen im zugschmolzenen Capillarrohr sintert es oberhalb 200° unter Gasentwicklung und Gelbfärbung, aber schmilzt noch nicht bei 230°.

0.2793 g Sbst.: 11.5 ccm n_{10} -AgNO₃. — C₂₃H₃₀O₄N₂, 2 HCl. Ber. Cl 15.05. Gef. Cl 14.60.

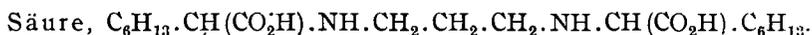
Trimethylen-bis-[α -imino-octansäure].



7.0 g Cyankalium und 7.35 g salzsaures Trimethyldiamin wurden in 50 ccm Wasser und 50 ccm Alkohol gelöst und mit 12.0 g Önanthol versetzt. Unter starker Erwärmung bildete sich eine leichte Ölschicht. Den nächsten Tag wurde mit Wasser (500 ccm) verdünnt, ausgeäthert und die ätherischen Auszüge nach dem Trocknen mit Natriumsulfat unter peinlichstem Ausschluß von Feuchtigkeit mit Chlorwasserstoff gesättigt. Da das dennoch in teigartigem Zustande ausgeschiedene Chlorhydrat nicht abgesaugt werden konnte, wurde es auf einem Tonteller mit Äther gewaschen und die erhaltene wachsartige Masse über Natronkalk getrocknet.

0.2210 g Sbst.: 0.1578 g AgCl. — C₁₆H₃₆N₄, 2 HCl. Ber. Cl 18.03. Gef. Cl 17.65.

Das Salz ist sehr schwer löslich in Wasser, wird beim Erhitzen damit in Diamin, Blausäure und Önanthol gespalten, zersetzt sich von etwa 185° an und schmilzt bei 215—230°. Ausbeute 80% d. Th.



Da es sich erwies, daß das Nitril von Salzsäure nur sehr langsam verseift wird, wurde es mit konz. Schwefelsäure verseift. Zu dem Zwecke wurde es (10 g) in stark gekühlte Schwefelsäure (100 g) eingetragen, worauf rasche Lösung eintrat. Nach 48 Stdn. wurden vorsichtig unter Kühlung 100 ccm rauchende Salzsäure und 50 ccm Wasser zugegeben. Ungeachtet des hierbei gebildeten Niederschlags wurde gekocht, durch ein feuchtes Filter von etwas öligem, beim Abkühlen erstarrender Substanz befreit und aus dem Filtrat die Säure mit Soda gefällt. Zur weiteren Reinigung wurde sie aus einer Mischung von rauchender Salzsäure und Methylalkohol umkrystallisiert, das entstandene Chlorhydrat vorsichtig (!) mit absol. Alkohol und Äther gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

0.1471 g Sbst.: 6.60 ccm n_{10} -AgNO₃. — C₁₉H₃₈O₄N₂, 2 HCl. Ber. Cl 16.44. Gef. Cl 15.91.

Das Salz ist in Carbinol sehr leicht löslich, wird von Wasser zersetzt; beim Erhitzen im zugeschmolzenen Capillarrohr zersetzt es sich unter starkem Zusammenbacken, aber ohne zu schmelzen.

Die freie Säure wird aus dem Chlorhydrat durch Neutralisation der Carbinol-Lösung mit Soda gewonnen und durch Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther gereinigt. Zur Analyse wurde sie bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.1905 g Sbst.: 0.4455 g CO₂, 0.1831 g H₂O.

C₁₉H₃₈O₄N₂. Ber. C 63.62, H 10.71. Gef. C 63.78, H 10.77.

Die Säure ist unlöslich in Wasser, löst sich aber in nicht zu verdünnter Salzsäure.

Das Kupfersalz kann durch Erhitzen eines innigen Gemenges von Säure und Kupfercarbonat mit sehr viel Wasser gewonnen werden. Es ist hellblau, krystallisiert ohne Wasser, ist sehr schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in kaltem.

0.1550 g Sbst.: 0.0231 g Cu (elektrolytisch in Schwefelsäure-Lösung).

C₁₈H₃₆O₄N₂Cu. Ber. Cu 15.14. Gef. Cu 14.90.

Methylester,

C₆H₁₃.CH(CO₂CH₃).NH.CH₂.CH₂.CH₂.NH.CH(CO₂CH₃).C₆H₁₃.

Übliche Darstellung nach E. Fischer. Das nach Verdampfen des Äthers hinterbliebene Öl wollte nicht krystallisieren und konnte deshalb nicht ganz rein erhalten werden.

0.1270 g Sbst.: 0.3072 g CO₂, 0.1246 g H₂O.

C₂₁H₄₂O₄N₂. Ber. C 65.22, H 10.98. Gef. C 65.97, H 11.00.

3. Pentamethylen-bis-[α-imino-säuren].

Zu dem früher Mitgeteilten⁵⁾ ist Folgendes nachzutragen: Methylester der Pentamethylen-bis-[α-imino-propionsäure], CH₃.CH(CO₂CH₃).NH.CH₂.CH₂.CH₂.CH₂.CH₂.NH.CH(CO₂CH₃).CH₃, nach E. Fischer aus der Säure dargestellt und durch zweimalige Vakuum-Destillation gereinigt.

0.1184 g Sbst.: 0.2463 g CO₂, 0.1022 g H₂O.

C₁₃H₂₆O₄N₂. Ber. C 56.88, H 9.57. Gef. C 56.73, H 9.67.

Der Ester ist farblos, schwer löslich in Wasser, leicht in Äther, besitzt einen kaum wahrnehmbaren, basischen Geruch und siedet unzersetzt bei 193° (bei 14 mm).

Die Molekularrefraktion ist erniedrigt: $d_4^{20} = 1.0216$, $n_D^{20} = 1.4533$.

C₁₃H₂₆O₄N₂. Ber. M.-R. 72.73. Gef. M.-R. 72.60.

Das Chlorhydrat des Esters, aus ätherischer Lösung durch Chlorwasserstoff gefällt, bildet ein in Wasser, Carbinol und Alkohol leicht lösliches Pulver. Wird gelb beim Erwärmen und zersetzt sich im zugeschmolzenen Capillarrohr bei 173° (bei raschem Erwärmen).

0.1815 g Sbst.: 10.0 ccm n_{10} -AgNO₃. — C₁₃H₂₆O₄N₂, 2HCl. Ber. Cl 20.42. Gef. Cl 19.53.

(Das Salz war aus Versehen lange über Natronkalk aufbewahrt worden.)

Säure, CH₃.CH(CO₂H).NH.CH₂.CH₂.CH₂.CH₂.NH.CH(CO₂H).CH₃.

Das Chlorhydrat der Säure wurde durch Verseifen des Esters gewonnen und über Schwefelsäure getrocknet.

0.1226 g Sbst.: 7.72 ccm n_{10} -AgNO₃. — C₁₁H₂₂O₄N₂, 2HCl. Ber. Cl 22.21. Gef. Cl 22.32.

⁵⁾ loc. cit.

Es ist in Wasser äußerst löslich und zersetzt sich unscharf beim Erhitzen.

Das Kupfersalz wurde aus Säurelösung und Kupfercarbonat dargestellt. Erst nach starkem Einengen scheidet die Lösung das Salz aus; aber einmal auskrystallisiert, erscheint es unlöslich in Wasser und Alkohol. Das Salz hat schöne veichen-blaue Farbe, die beim Trocknen in Rosa übergeht, aber beim Liegen an der Luft sich rasch wiederherstellt. Es ist leicht löslich mit dunkelblauer, etwas violettstichiger Farbe in geschmolzenem Phenol, was eine Molekulargewichts-Bestimmung ermöglichte:

$$p = 2.15 \% \text{ (auf wasserfreies Salz berechnet), } -\Delta t = 0.482^\circ.$$

$$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cu. Ber. Mol.-Gew. 308. Gef. Mol.-Gew. 321.}$$

Somit ist das Salz monomolekular.

Um zu beweisen, daß das zur Molekulargewichts-Bestimmung angewandte (wasserfreie, analysierte) Salz während des Versuches keine Zersetzung erlitten hatte, wurde es durch Verdünnen mit Wasser aus der Phenol-Lösung gefällt, mit Alkohol und Äther gewaschen und lufttrocken analysiert.

0.3144 g Sbst. verloren 0.0314 g (bei 95°) und gaben bei der Elektrolyse (in Schwefelsäure) 0.0566 g Cu.

$$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O. Ber. Cu 18.49, H}_2\text{O 10.48. Gef. Cu 18.00, H}_2\text{O 9.99.}$$

Pentamethylen-bis-[α -imino-isobuttersäure],



verändert sich nicht beim Erhitzen auf 360°. Das Chlorhydrat ist dermaßen löslich, daß es nur durch Eintrocknen der salzsauren Lösung und andauerndes Trocknen über Schwefelsäure rein erhalten werden kann.

0.1417 g Sbst.: 8.27 ccm n_{10} -AgNO₃. — C₁₃H₂₆O₄N₂, 2 HCl. Ber. Cl 20.42. Gef. Cl 20.69.

Das Salz zersetzt sich, ohne zu schmelzen, oberhalb 150°. Ebenso leicht löslich ist auch das Chlorhydrat des schon früher beschriebenen Methylesters, das an der Luft rasch zerfließt.

Das Kupfersalz der Pentamethylen-bis-[α -imino-isobuttersäure] bietet besonderes Interesse, insofern es in stereoisomeren Formen auftritt. Schon früher wurde von mir gefunden, daß die blaue Form des Kupfersalzes wenig beständig ist, indem sie von Wasser nach der Gleichung $4\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2(\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cu})_3$ unter Bildung des Salzes C₁₃H₂₆O₄N₂, 3 C₁₃H₂₄O₄N₂Cu gespalten wird. Bei der theoretischen Wichtigkeit dieses Befundes (siehe die Einleitung oben) hielt ich es für angemessen, die hydrolytische Spaltung quantitativ zu verfolgen.

1.6553 g analysierter, bei 100° getrockneter Pentamethylen-bis-[α -imino-isobuttersäure] wurden in möglichst wenig Wasser gelöst, mit der berechneten Menge einer 2-n. Barytlösung versetzt und die äquivalente Menge einer ebenfalls titrierten n_{10} -Kupfersulfat-Lösung zugegeben; das abgeschiedene Bariumsulfat wurde quantitativ abfiltriert und das darin enthaltene Kupferhydroxyd elektrolytisch bestimmt. Gef. 0.0931 g Cu statt 0.0958 g, wie nach obiger Gleichung zu erwarten war. Andererseits schied die vom Bariumsulfat abfiltrierte Lösung, wie zu erwarten war, beim Einengen keinen rosafarbenen Körper (freie Säure) aus, sondern nur 0.1 g des weiter unten beschriebenen stereoisomeren, dunkelvioletten Salzes, wonach sie, im Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt, zu dem schon früher beschriebenen Salz erstarrte. Zur Analyse wurde letzteres bei 105° getrocknet.

0.2512 g Sbst.: 0.0378 g Cu (Elektrolyse).

$$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2, 3\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cu. Ber. Cu 14.88. Gef. Cu 15.04.}$$

Die zweite unlösliche violette Form des Kupfersalzes (durch dessen Spuren augenscheinlich die Rosa-Färbung der hydrolytisch abgespaltenen

Säure in meinen früheren Versuchen verursacht wurde) konnte auf folgende Weise in beliebiger Menge rein erhalten werden. Zur möglichst konzentrierten Lösung des analysierten Salzes $C_{13}H_{26}O_4N_2$, $3C_{13}H_{24}O_4N_2Cu$ wurde in ammoniakalischer Lösung eine aus titrierten Baryt- und Kupfersulfat-Lösungen dargestellte, zur Bildung des neutralen Salzes $C_{13}H_{24}O_4N_2Cu$ genau nötige Menge von Kupferhydroxyd zugesetzt. Beim Eindampfen der so gewonnenen ammoniakalischen Lösung begann die Krystallisation von in Wasser und Alkohol unlöslichen, dunkelvioletten Nadelchen, die sich nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol und kurzem Trocknen an der Luft bei der Analyse als wasserfreies, normal zusammengesetztes Kupfersalz erwiesen (I. und II. Analyse). Das Salz kann aus wäßrigem Ammoniak umkrystallisiert werden (III. Analyse).

I. 0.2269 g Sbst.: 0.0440 g Cu. — II. 0.2119 g Sbst.: 0.0395 g Cu. — III. 0.1090 g Sbst.: 0.0204 g Cu.

$C_{13}H_{24}O_4N_2Cu$. Ber. Cu 18.93. Gef. Cu I. 19.39, II. 18.64, III. 18.71.

Im Gegensatz zum blauen Salz ist dieses Salz dermaßen beständig, daß es mit Wasser ohne jegliche Veränderung gekocht werden kann. Das normale Molekulargewicht wurde durch eine kryoskopische Bestimmung in Phenol-Lösung bewiesen.

Präp. II. $p = 2.03\%$, $-\Delta t = 0.380^\circ$. — $p = 2.55\%$, $-\Delta t = 0.500^\circ$. — Präp. III. $p = 0.79\%$, $-\Delta t = 0.148^\circ$.

$C_{13}H_{24}O_4N_2Cu$. Ber. Mol.-Gew. 336. Gef. Mol.-Gew. II. 384, 367, III. 384.

Was nun das oben beschriebene blaue Salz $C_{13}H_{26}O_4N_2 + 3C_{13}H_{24}O_4N_2Cu$ anbetrifft, so könnte man an eine Analogie mit dem bekannten⁶⁾ Glycinsalz $C_2H_5O_2N$, $3C_2H_4O_2NAg$ denken. Jedoch muß beachtet werden, daß wenigstens in verd. wäßriger Lösung das Kupfersalz vollständig in die Komponenten gespalten ist:

$p = 2.64\%$, $-\Delta t = 0.162^\circ$. — $p = 3.43\%$, $-\Delta t = 0.197^\circ$.

$C_{13}H_{26}O_4N_2$, $3C_{13}H_{24}O_4N_2Cu$. Ber. Mol.-Gew. 320. Gef. Mol.-Gew. 308, 332.

4

Daraus folgt, daß — wie man nun auch das feste blaue Salz betrachten mag: als chemische Verbindung oder als ein Gemisch von Säure und Salz von zufällig stöchiometrischer Zusammensetzung — jedenfalls Tatsache bleibt, daß das normale blaue Salz $C_{13}H_{24}O_4N_2Cu$ wenigstens in verd. wäßriger Lösung als solches besteht und sich also scharf von dem in Wasser gänzlich unlöslichen violetten Salz unterscheidet. Übrigens habe ich mich auch davon überzeugt, daß weder eine Lösung der freien Pentamethylen-bis-[α -iminoisobuttersäure] das violette Salz löst, noch aus der ammoniakalischen Lösung des violetten Salzes und der berechneten Menge Säure das blaue Salz $3CuC_{13}H_{24}O_4N_2 + C_{13}H_{26}O_4N_2$ zu gewinnen ist; denn statt des letzteren erhält man bloß das in Arbeit genommene violette Salz unverändert zurück (angewandt 0.56 g Salz; zurückgewonnen 0.44 g analysenreiner Substanz). Nach allem Gesagten darf man wohl die Stereoisomerie der beiden Formen des Kupfersalzes als genügend sichergestellt betrachten.

Pentamethylen-bis-[α -imino-phenyl-essigsäure].

Nachzutragen: Nickelsalz aus der berechneten Menge Säure und Kaliumhydroxyd durch Fällung mit der berechneten Menge Nickelsulfat.

⁶⁾ Beilstein, Handb. d. Organ. Chem. (3. Aufl.) I. Bd., S. 1184.

Blaß graugrün, ganz unlöslich in siedendem Wasser. Zur Analyse wurde es bei 120° getrocknet.

0.1788 g Sbst.: 0.0239 g Ni (Elektrolyse in ammoniakalischer Lösung).

$C_{21}H_{24}O_4N_2Ni$. Ber. Ni 13.74. Gef. Ni 13.37.

4. Heptamethylen-bis-[α -imino-säuren].

Heptamethylen-bis-[α -imino-propionsäure], $CH_3.CH(CO_2H)$.

$NH.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.NH.CH(CO_2H).CH_3$.

4.0 g salzsaures Heptamethyldiamin wurden mit 2 ccm Wasser und einer Lösung von 5.0 g Acetaldehyd in 50 ccm Äther übergossen und mit einer Lösung von 5 g Cyankalium in 20 ccm Wasser tropfenweise unter starker Kühlung versetzt. Nach 2 Tagen wurde versucht, wie üblich das Chlorhydrat des Nitrils zu gewinnen; da aber letzteres sich als teigartige Masse ausschied, die sich auf keine Weise auswaschen ließ, so wurde es ohne Reindarstellung auf die Säure verarbeitet. Zu dem Zwecke wurde es mit 70 ccm rauchender Salzsäure übergossen, nach 24 Stdn. gekocht, eingedampft, hierauf nacheinander mit feuchtem Silberoxyd und Schwefelwasserstoff behandelt, die freie Säure durch 2-maliges Ausziehen mit kochendem Alkohol von harzigen Nebenprodukten befreit und auf einen Tonteller gestrichen. Die so erhaltene Säure war aber immer noch unrein. Erst nach andauerndem Kochen mit Tierkohle gelang es schließlich, beim Einengen Krystalle zu erhalten, deren Menge durch Alkohol-Zusatz noch weiter gesteigert wurde. Mit Alkohol und Äther gewaschen und lufttrocken analysiert, erwiesen sich die Krystalle als reine wasserhaltige Säure.

0.1064 g Sbst.: 0.2035 g CO_2 , 0.0894 g H_2O . — 0.1766 g Sbst. verloren 0.0089 g H_2O bei 110°.

$C_{13}H_{28}O_4N_2 + H_2O$. Ber. C 53.36, H 9.68, H_2O 6.16. Gef. C 53.06, H 9.58, H_2O 5.04.

Die Säure färbt sich beim Erhitzen über 270° und sintert unter vollständiger Zersetzung, ohne zu schmelzen.

Das Chlorhydrat ist äußerst wasserlöslich.

Das auf übliche Weise gewonnene Kupfersalz ist dermaßen wasserlöslich, daß es nur mit Mühe nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus fast wasserfreiem Alkohol leidlich rein erhalten werden konnte.

0.1519 g Sbst.: 0.0226 g Cu (Elektrolyse in Schwefelsäure). — 0.7613 g Sbst. verloren 0.1366 g bei 125°.

$C_{13}H_{24}O_4N_2Cu + 4H_2O$. Ber. Cu 15.58, H_2O 17.67. Gef. Cu 14.88, H_2O 17.94.

Das Salz ist hellblau. Durch Verdunsten der ammoniakalischen Lösung wurde es unverändert zurückgewonnen, ohne daß es gelungen wäre, es in die violette Form zu verwandeln.

Heptamethylen-bis-[α -imino-isobuttersäure].

Nitril, $(CH_3)_2C(CN).NH.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2$.

$NH.C(CN)(CH_3)_2$.

10.2 g salzsaures Heptamethyldiamin und 7.0 g Cyankalium wurden mit 10 ccm Wasser, 6.0 g reinsten (!) Acetons und 100 ccm Äther übergossen. Nach 48 Stdn. wurde der Äther abgegossen und zusammen mit den Äther-Auszügen der rückständigen Salze mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Verdunsten des Äthers über Schwefelsäure hinterblieb das reine Nitril als farbloses Öl.

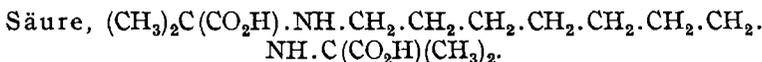
0.0979 g Sbst.: 0.2447 g CO_2 , 0.0965 g H_2O .

$C_{15}H_{28}N_4$. Ber. C 68.10, H 10.70. Gef. C 68.17, H 11.05.

Das Chlorhydrat des Nitrils wurde wie üblich erhalten und über Ätzkali und Chlorcalcium getrocknet.

0.3037 g Sbst.: 18.30 ccm n_{10} -AgNO₃. — C₁₅H₂₈N₄, 2HCl. Ber. Cl 21.03. Gef. Cl 21.36.

Es ist leicht löslich in Wasser, schmilzt bei raschem Erhitzen im zugeschmolzenen Capillarrohr gegen 129° unter Zersetzung. Ausbeute nahezu theoretisch.



Die freie Säure wird leicht durch Verseifung des Nitrils mit rauchender Salzsäure und nachherige Bearbeitung mit feuchtem Silberoxyd und Schwefelwasserstoff gewonnen. Hierbei muß aber der schweren Löslichkeit der Säure halber auf sorgfältiges Auswaschen der Niederschläge mit viel kochendem Wasser geachtet werden. Die Säure krystallisiert ohne Wasser, sintert beim Erhitzen, aber schmilzt noch nicht über 310°.

0.2062 g Sbst.: 0.4480 g CO₂, 0.1861 g H₂O.

C₁₅H₃₀O₄N₂. Ber. C 59.53, H 10.02. Gef. C 59.25, H 10.11.

Besonderes Interesse bietet das Kupfersalz der Heptamethylen-bis-[α -imino-isobuttersäure], insofern es in zwei stereoisomeren, auch in fester Form rein erhältlichen und ineinander leicht umwandelbaren Modifikationen auftritt. Auffallend und weiterer Aufklärung bedürftig bleibt allerdings der Umstand, daß nur die der Isobuttersäure entsprechenden Penta- und Heptamethylen-bis-[α -imino-säuren] diese Isomerie zeigen. Es handelt sich hier wohl um einen ähnlichen Einfluß der Seitenketten auf die Beständigkeit von Ringgebilden, wie ihn bei cyclischen Sulfiden Autenrieth und Geyer⁷⁾ fanden, und wie er auch sonst in verschiedenen Fällen gelegentlich beobachtet wurde⁸⁾.

Zur Darstellung der violetten Form des Kupfersalzes der Heptamethylen-bis-[α -imino-isobuttersäure] wurde eine abgewogene Menge Säure mit der genau berechneten Menge einer ammoniakalischen Kupferhydroxyd-Lösung übergossen und die Lösung eingedampft. Hierbei schieden sich rotviolette Krystalle aus. Zur Analyse wurden sie bei 110° getrocknet. Obschon dieses Salz gänzlich verschieden von den bekannten blauen Aminosäure-Salzen gefärbt ist, enthält es weder Wasser noch Ammoniak.

0.1140 g Sbst.: 0.2070 g CO₂, 0.0801 g H₂O. — 0.1272 g Sbst.: 8.1 ccm N (11.0°, 759 mm). — 0.1908 g Sbst.: 0.0319 g Cu (Elektrolyse).

C₁₅H₂₈O₄N₂Cu. Ber. C 49.47, H 7.77, N 7.70, Cu 17.47.

Gef. „ 49.52, „ 7.88, „ 7.58, „ 16.72.

Das frisch ausgeschiedene Salz enthält Krystallwasser, wie die folgende Analyse eines mit Alkohol und Äther gewaschenen und ganz kurze Zeit über Schwefelsäure getrockneten Präparats zeigt.

0.7244 g Sbst. verloren 0.0188 g bei 97°. — 0.1751 g Sbst.: 0.0291 g Cu (Elektrolyse).

C₁₅H₂₈O₄N₂Cu + $\frac{1}{2}$ H₂O. Ber. H₂O 2.42, Cu 17.04. Gef. H₂O 2.59, Cu 16.62.

Das Salz ist unlöslich in den üblichen Solvenzien, löst sich jedoch in geschmolzenem Phenol. Bei niedriger Temperatur ist letztere Lösung von der Farbe einer konzentrierten Permanganat-Lösung, bei höherer Temperatur blau, aber beim Erkalten stellt sich wieder die ursprüngliche Farbe ein. Die kryoskopische Untersuchung zeigte, daß das Salz monomolekular ist (wasserfreies Präparat).

⁷⁾ W. Autenrieth und Alfred Geyer, B. 41, 4250—4251 [1908].

⁸⁾ V. Meyer und P. Jacobson, Lehrb. d. Organ. Chem. (2. Aufl.) I. Bd., II. Teil, S. 195, 303, 583.

$p = 1.42\%$, $-\Delta t = 0.282^\circ$. — $p = 1.49\%$, $-\Delta t = 0.286^\circ$.

$C_{15}H_{28}O_4N_2Cu$. Ber. Mol.-Gew. 364. Gef. Mol.-Gew. 363, 375.

Zur Umwandlung der violetten (*trans*-) Form in die blaue (*cis*-) Form wurde die Phenol-Lösung des Kupfersalzes durch Ausschütteln mit viel Wasser von der Hauptmenge des Phenols befreit, die zurückgebliebene Lösung mit Alkohol verdünnt und stehengelassen. Über Nacht ging die ursprüngliche kirschrote Farbe in Hellblau über, und es fiel beim Verdünnen mit Äther nicht mehr die violette, sondern eine neue, hellblaue Form des Kupfersalzes aus. Mit Äther gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, war es sofort rein.

0.1808 g Sbst.: 0.0310 g Cu (Elektrolyse). — $C_{15}H_{28}O_4N_2Cu$. Ber. Cu 17.47. Gef. Cu 17.15.

Das hellblaue Salz ist etwas löslich in Alkohol und krystallisiert daraus bei freiwilligem Verdunsten des Alkohols unverändert aus. Von kaltem Wasser wird es nicht gelöst, beim Erwärmen mit Wasser verwandelt es sich innerhalb einer Minute in das violette Salz. Ebenso, aber langsamer, wirkt kochender Alkohol. Das trockne Salz verträgt Erhitzen auf 95° und wird hierbei auch nach 6-stdg. Verweilen bei 95° nicht verändert. Für die richtige Beurteilung der Verhältnisse ist noch folgende Beobachtung von Interesse: Das violette Salz gibt, in Phenol gelöst, sofort eine kirschrote Lösung, das hellblaue hingegen eine blaue, die erst allmählich (vielleicht unter dem Einfluß der höheren Temperatur des geschmolzenen Phenols) in Rot umschlägt. Es kann somit der Farben- und sonstige Unterschied der beiden Formen des Kupfersalzes unmöglich nur auf dem Unterschied ihrer Krystallgitter beruhen.

Heptamethylen-bis-[α -imino-phenyl-essigsäure].

Nitril, $C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH$.
 $CH(CN)C_6H_5$.

7.5 g Cyankalium und 10.2 g salzsaures Heptamethyldiamin wurden in 60 ccm Wasser und 30 ccm Alkohol gelöst und mit 11.6 g Benzaldehyd versetzt. Es fiel ein schweres Öl aus. Das Reaktionsgemisch wurde mit 300 ccm Wasser verdünnt und ausgeäthert. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Verdunsten des Äthers über Schwefelsäure hinterblieb das freie Nitril in Form eines auch bei starkem Abkühlen nicht erstarrenden Öles. Die Ausbeute ist theoretisch.

0.1057 g Sbst.: 0.2991 g CO_2 , 0.0750 g H_2O .

$C_{23}H_{38}N_4$. Ber. C 76.60, H 7.84. Gef. C 77.17, H 7.95.

Das wie üblich dargestellte Nitril-Chlorhydrat ist in kaltem Wasser schwer löslich, von heißem wird es sofort zersetzt. Sintert und färbt sich im zugeschmolzenen Capillarrohr bei 142° , schmilzt unter vollständiger Zersetzung bei 144° .

0.1723 g Sbst.: 0.1098 g AgCl. — $C_{23}H_{38}N_4$, 2HCl. Ber. Cl 16.37. Gef. Cl 15.76.

Die freie Säure, $C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot C_6H_5$, läßt sich leicht durch Verseifung des Nitrils mittels rauchender Salzsäure gewinnen.

Analyse der aus siedendem Wasser umkrystallisierten und bei 130° getrockneten Substanz.

0.1466 g Sbst.: 0.3712 g CO_2 , 0.1009 g H_2O .

$C_{23}H_{30}O_4N_2$. Ber. C 69.29, H 7.61. Gef. C 69.05, H 7.71.

Die Säure ist in Wasser sehr schwer löslich, unlöslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in Säuren und Alkalien, krystallisiert aus Wasser wasserfrei und zersetzt sich vollständig gegen 231° .

Zur Gewinnung größerer Mengen reiner Säure ist indessen wegen der Schwerlöslichkeit derselben die Krystallisation aus Wasser unbequem. Vorzuziehen ist die Reinigung über das Chlorhydrat. Letzteres ist übrigens so leicht löslich, daß beim Umkrystallisieren nach Verdunsten des Wassers mit Aceton gekocht werden muß.

0.1147 g Sbst.: 4.68 ccm n_{10} -AgNO₃. — C₂₃H₃₀O₄N₂, 2 HCl. Ber. Cl 14.49. Gef. Cl 14.47.

Infolge der schweren Löslichkeit der Säure und des Kupfersalzes kann letzteres nicht durch Kochen der Säure mit Kupfercarbonat dargestellt werden; es geht dabei kein Kupfer in die Lösung. Deswegen wurde es, wie bei der Heptamethylen-bis-[α -imino-isobuttersäure] angegeben, dargestellt; aber während dort die violette Salzform entstand, wurde hier ein hellblaues, in Wasser unlösliches Salz gewonnen.

Analyse der bei 105° getrockneten Substanz.

0.1645 g Sbst.: 0.0228 g Cu (Elektrolyse). — C₂₃H₂₈O₄N₂Cu. Ber. Cu 13.82. Gef. Cu 13.86.

Methylester, C₆H₅.CH(CO₂CH₃).NH.CH₂.CH₂.CH₂.CH₂.CH₂.CH₂.CH₂.NH.CH(CO₂CH₃).C₆H₅, wurde auf die übliche Weise gewonnen. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieb ein farbloses, zähes Öl, das nach 3¹/₂-monatigem Aufbewahren über Schwefelsäure analysenrein war.

0.2642 g Sbst.: 0.6839 g CO₂, 0.1930 g H₂O.

C₂₅H₃₄O₄N₂. Ber. C 70.37, H 8.04. Gef. C 70.60, H 8.19.

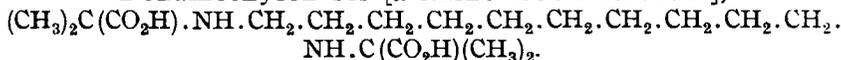
Der Ester ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

Bestimmung der Molekularrefraktion.

$d_4^{20} = 1.0854$, $n_D^{20} = 1.5293$. — Ber. M.-R. 120.96. Gef. M.-R. 121.17.

5. Dekamethylen-bis-[α -imino-säuren].

Dekamethylen-bis-[α -imino-isobuttersäure],



3.8 g aus Sebacinsäurenitril dargestelltes Dekamethylendiamin-Hydrochlorid und 2.3 g Cyankalium wurden mit 3.0 ccm Wasser, 50 ccm Äther und 3.0 ccm reinsten (!) Acetons übergossen und stark geschüttelt. Den nächsten Tag wurde der Äther abgegossen, mit Natriumsulfat getrocknet und mit Chlorwasserstoff gefällt. Da sich das Nitril-Chlorhydrat nicht absaugen ließ, wurde es direkt mit rauchender Salzsäure verseift. Die Reindarstellung der mit Ammoniak gefällten Säure bot große Schwierigkeiten; denn einerseits war sie äußerst schwer löslich und forderte zur vollständigen Lösung beim Umkrystallisieren jedesmal nicht unter 7 Liter kochendes Wasser (Alkohol-Zusatz fördert die Benetzung), andererseits krystallisierte beim Eindampfen der Lösung nichts aus, und erst nach sehr starkem Einengen erschien ein Beschlag der Säure auf den vom Wasser nicht bedeckten oberen Teilen des Krystallisiergefäßes. Ausbeute 1.3 g.

Analyse der lufttrocknen, mit Alkohol und Äther gewaschenen Säure.

0.1260 g Sbst.: 0.2928 g CO₂, 0.1260 g H₂O.

C₁₈H₃₆O₄N₂. Ber. C 62.72, H 10.56. Gef. C 63.37, H 11.21.

Das Kupfersalz wurde aus der Säure und der berechneten Menge ammoniakalischer Kupferhydroxyd-Lösung bereitet. Beim Einengen fiel es in Form eines glänzenden, rosa-violetten Pulvers aus.

Analyse der bei 105° getrockneten Substanz.

0.1208 g Sbst.: 0.0173 g Cu (Elektrolyse). — 0.1033 g Sbst.: 0.0152 g Cu.

$C_{18}H_{34}O_4N_2Cu$. Ber. Cu 15.66. Gef. Cu 14.32, 14.71.

Das Salz ist unlöslich in den üblichen Solvenzien, in Phenol löst es sich mit roter Farbe, die sich beim Erwärmen wenig ändert. Alle Versuche, ein blaues Isomere zu erhalten, schlugen fehl.

Saratow, im Juli 1925.

346. J. Leibowitz und S. H. Silmann: Über Salpetersäure-ester der Polyamylosen. (Beiträge zur Chemie der Stärke, XIV.), von H. Pringsheim.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 7. August 1925.)

Die Diskussion über die Frage der Individualität der β -Triamylose bzw. ihrer Identität mit β -Hexaamylose²⁾ hat im Laufe des letzten Jahres eine neue Belebung erfahren³⁾. Da die bisher von uns beigebrachten Gründe offenbar nicht überzeugend waren, haben wir den Versuch unternommen, durch Acylierung der Polyamylosen neue Gesichtspunkte zur Lösung des Problems zu gewinnen. Wir wählten die von Will und Lenze⁴⁾ ausgearbeitete Nitrierungsmethode, die bei vielen Mono- und Disacchariden wie Maltose, Milchzucker und Rohrzucker, sowie Glucosiden zu wohldefinierten und gut krystallisierten Estern geführt hat.

Gelegentlich der Darstellung der einzelnen Polyamylosen aus dem uns reichlich zur Verfügung stehenden Ausgangsmaterial haben wir die in der Original-Literatur⁵⁾ angeführten Schmelzpunkte und Drehwerte einer sorgfältigen Nachprüfung unterzogen und auch einige Neubestimmungen ausgeführt. Von Bedeutung ist, daß wir die spez. Drehungen unserer hochgereinigten β -Hexa- und -Triamylose mit den vor 12 Jahren ermittelten Werten, wie zahlreiche andere Mitarbeiter im Laufe der letzten Jahre, übereinstimmend gefunden haben; das bedeutet eine Bestätigung der zwischen den beiden Präparaten bestehenden Differenz, die von Karrer⁶⁾ gelegnet worden ist.

Der Nitrierung unterzogen wurden sämtliche Polyamylosen mit Ausnahme der nur in sehr geringen Mengen vorkommenden α -Hexaamylose. Es zeigte sich, daß man stets zu einem Gemenge verschieden hoch acylierter Produkte gelangt; selbst bei Anwendung eines großen Überschusses an Nitriersäure war eine restlose Überführung in die Trinitrate nicht zu erzwingen. Die Ausbeute an Rohnitraten war immer sehr gut; sie wurden durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol oder Eisessig in die einzelnen Ester zerlegt. Beim Arbeiten macht sich die geringe Stabilität der Verbindungen

¹⁾ XIII. Mitteilung: H. Pringsheim und J. Leibowitz, B. 58, 1262 [1925].

²⁾ H. Pringsheim, Die Polysaccharide (II. Aufl. 1923), S. 162ff.; dort die gesamte Literatur bis Ende 1922.

³⁾ H. Pringsheim und Steingroever, B. 57, 1579 [1924]; Karrer und Joos, H. 141, 314 [1924]; H. Pringsheim, H. 144, 243 [1925]; Kuhn, A. 443, 20ff. [1925].

⁴⁾ Will und Lenze, B. 31, 68 [1898].

⁵⁾ H. Pringsheim und Langhans, B. 45, 2533 [1912]; H. Pringsheim und Eißler, B. 46, 2959 [1913].

⁶⁾ Karrer und Bürklin, Helv. 5, 183 [1922].