

(ber. 0.57 g). Die Substanz ist in Chloroform, Tetrachlor-methan, Äther, Petroläther und Benzol unlöslich; in warmem Alkohol und Methanol, ferner in Wasser löst sie sich ziemlich leicht.

Die Versuche wurden mit materieller Unterstützung der Ungarischen Naturwissenschaftlichen Stiftung und der Széchenyi-Gesellschaft angestellt.

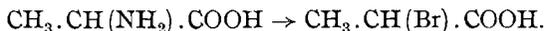
339. Géza Zemplén und Zoltán Csürös: Einwirkung von Nitrosylbromid auf Amino-säuren.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Budapest.]

(Eingegangen am 24. Juni 1929.)

Für die Darstellung einer ungesättigten Säure mit längerer Kette hätten wir eine in ω -Stellung halogenierte Säure nötig gehabt. Diese wollten wir aus der entsprechenden Amino-säure durch Austausch der Amino-gruppe gegen Brom mit Hilfe von Nitrosylbromid darstellen. Wir glaubten, daß diese Reaktion allgemein anwendbar sei, da in den verschiedenen Handbüchern der organischen Chemie nirgends erwähnt wird, daß die Reaktion sich nur auf Spezialfälle bezieht. Bei wiederholter Einwirkung von Nitrosylbromid auf die ϵ -Amino-capronsäure erhielten wir aber ein völlig negatives Resultat: wir konnten die Säure aus dem Reaktionsgemisch als Benzoylverbindung zurückgewinnen. Da tauchte der Gedanke auf, daß man es hier nicht mit einer allgemein anwendbaren Reaktion zu tun habe, und deshalb stellten wir Versuche mit verschiedenen Amino-säuren an, die sich voneinander in der Stellung der Aminogruppe zum Carboxyl unterschieden.

Wenn man die Literatur-Ergebnisse zusammenfaßt, kann man feststellen, daß besonders wegen der Erscheinungen der Waldenschen Umkehrung bisher nur α -Amino-säuren geprüft worden sind. Ein typisches Beispiel ist die Überführung des α -Alanins in α -Brom-propionsäure mit Hilfe von Nitrosylbromid¹⁾:



Wir haben diesen Versuch mit *d, l*- α -Alanin wiederholt und mit der dort angegebenen Ausbeute die *d, l*- α -Brom-propionsäure isoliert.

Um eine β -Amino-säure derselben Reaktion zu unterwerfen, wählten wir β -Alanin, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. Wenn man die Reaktion unter Eis-Kühlung wie beim α -Alanin ausführt, so erhält man nur sehr wenig β -Brom-propionsäure, $\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$; bei Zimmer-Temperatur kann man aber nach wiederholter Einwirkung von Nitrosylbromid ungefähr dieselbe Ausbeute an β -Brom-propionsäure erreichen, wie beim α -Alanin unter Eiskühlung.

Als γ -Amino-säure wählten wir die γ -Amino-*n*-buttersäure, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. Diese war weder bei Eis-Kühlung, noch bei Zimmer-Temperatur in die entsprechende γ -Brom-buttersäure überführbar, vielmehr konnte man aus dem Reaktionsgemisch durch Benzoylierung die

¹⁾ Emil Fischer, B. 40, 489 [1907].

γ -Amino-*n*-buttersäure und Nitrosylbromid.

2 g γ -Amino-*n*-buttersäure wurden unter den oben angegebenen Bedingungen bei Zimmer-Temperatur wiederholt mit Nitrosylbromid behandelt; das Reaktionsprodukt wurde ebenfalls wie oben verarbeitet. Die Äther-Lösung hinterließ beim Verdampfen keinen Rückstand, obschon die erwartete γ -Brom-buttersäure nach den Angaben der Literatur⁶⁾ in Äther löslich ist.

Um den Nachweis zu erbringen, daß noch γ -Amino-buttersäure in dem Reaktionsgemisch vorhanden war, wurde dieses nach vorherigem Neutralisieren mit Alkali nach Schotten und Baumann benzoyliert, wobei die *N*-Benzoyl- γ -amino-*n*-buttersäure, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot COOH$, gewonnen wurde. Nach der Benzoylierung wird die Lösung für Kongopapier mit Salzsäure angesäuert, wobei weiße Flocken ausfallen. Man extrahiert den Niederschlag wiederholt mit Äther, wäscht den Äther-Auszug säurefrei, trocknet ihn mit Natriumsulfat und destilliert den Äther ab; hierbei hinterblieben 4.8 g einer farblosen Substanz. Als man diese in 75 ccm heißem Wasser löste, krystallisierten beim Erkalten 1.5 g Benzoesäure aus. Die wäßrige Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt und der Äther verdampft. Der Rückstand (1.1 g) wurde aus Benzol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt der Substanz lag dann bei 79–80° und stieg nicht mehr, als nochmals aus Benzol umkrystallisiert wurde. Die ausgeätherte wäßrige Mutterlauge wurde unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft, in Alkohol gelöst und nochmals zur Trockne verdampft; der Rückstand wog 1.6 g. Aus viel Benzol krystallisierten Nadeln, die wiederum bei 78–79° schmolzen, also mit der ausgeätherten Substanz identisch waren. Ausbeute insgesamt 2.7 g oder 68% der Theorie.

Die reine, aus Benzol umgelöste Substanz wird von Alkohol, Methanol, Aceton, Chloroform und heißem Benzol aufgenommen; schwer löslich ist sie in warmem Äther, heißem Benzin, sowie in Wasser, unlöslich in kaltem Benzin und Wasser.

4.150 mg Sbst.: 9.640 mg CO_2 , 2.420 mg H_2O . — 4.754 mg Sbst.: 2.26 ccm n_{100} -HCl.
— 5.314 mg Sbst.: 2.56 ccm n_{100} -HCl.

N-Benzoyl- γ -amino-*n*-buttersäure, $C_{11}H_{13}O_3N$ (207.11).

Ber. C 63.73, H 6.32, N 6.76. Gef. C 63.35, H 6.52, N 6.66, 6.75.

Titration mit Phenol-phthalein als Indicator (1 ccm n_{10} -Alkali = 0.020711 g):
0.1474 g Sbst.: 7.05 ccm n_{10} -NaOH. — 0.2612 g Sbst.: 12.75 ccm n_{10} -NaOH. — Ber.
7.12, 12.61 ccm NaOH.

Die titrierte Lösung verbraucht nach Zusatz von Formalin kein Alkali — ein Zeichen dafür, daß keine freie Aminogruppe mehr vorhanden ist.

 δ -Amino-*n*-valeriansäure und Nitrosylbromid.

3.4 g δ -Amino-*n*-valeriansäure-Chlorhydrat wurden mit Silbersulfat in 100 ccm Wasser geschüttelt, bis im Filtrat kein Halogen mehr nachweisbar war. Die Lösung wird filtriert, das Filtrat unter vermindertem Druck auf 15 ccm eingedampft und hierauf unter den oben angegebenen Bedingungen wiederholt mit Nitrosylbromid behandelt. Das Reaktionsgemisch wurde nach der Vorbehandlung ausgeäthert, die Äther-Lösung

⁶⁾ L. Henry, Bull. Soc. chim. France [2] 46, 65 [1886].

mit Wasser so oft ausgewaschen, bis die Reaktion auf Kongopapier verschwunden war, dann getrocknet und abdestilliert. Hierbei hinterblieb kein Rückstand. Falls als Reaktionsprodukt δ -Brom-valeriansäure entstanden wäre, hätte sie sich als in Wasser schwerlösliche Substanz aus dem Reaktionsgemisch ausscheiden müssen.

ϵ -Amino-*n*-capronsäure und Nitrosylbromid.

Die Säure wurde in der Hauptsache nach den Angaben von J. v. Braun und A. Steindorff⁷⁾ bzw. J. v. Braun⁸⁾ dargestellt. Das ϵ -[Benzoyl-amino]-*n*-capronsäurenitril wurde durch 12-stdg. Kochen mit rauchender Salzsäure hydrolysiert, die Benzoesäure durch Auskristallisieren bzw. Ausäthern entfernt, dann aus dem salzsauren Salz der ϵ -Amino-capronsäure bzw. aus dem Chlorammonium das Halogen mit Silbersulfat entfernt, das in Lösung gegangene Silber mit Salzsäure quantitativ ausgefällt, das Filtrat mit Barytwasser erwärmt, bis keine Ammoniak-Dämpfe mehr entwichen, dann der Baryt-Überschuß quantitativ mit verd. Schwefelsäure entfernt, das Filtrat unter vermindertem Druck konzentriert und im Vakuum-Exsiccator stehen gelassen. Ausbeute 83%. Schmp. 202⁰°).

5 g der Amino-säure wurden mit Nitrosylbromid wiederholt behandelt; aus dem Reaktionsgemisch schied sich aber keine in Wasser lösliche Substanz aus, und aus der Lösung gewann man durch Ausäthern ebenfalls nichts. Dagegen ließ sich durch Benzoylieren daraus die ϵ -[Benzoyl-amino]-*n*-capronsäure in guter Ausbeute gewinnen. Schmp. 80⁰.

4.677 mg Subst.: 2.00 ccm n_{100} -HCl = 5.99 N. — 4.921 mg Subst.: 2.14 ccm n_{100} -HCl = 6.09 N. — Ber. für *N*-Benzoyl- ϵ -amino-capronsäure, C₁₃H₁₇O₃N (235.15): 5.96 N.

Titration mit Phenol-phthalein als Indicator (1 ccm n_{10} -NaOH = 0.023515 g): 0.222 g Subst.: 9.40 ccm n_{10} -NaOH. — 0.2420 g Subst.: 10.15 ccm n_{10} -NaOH. — Ber. 9.45, 10.29 ccm NaOH.

Die titrierte Lösung verbrauchte nach Zusatz von Formalin kein Alkali mehr.

N-Benzoyl-[ϵ -amino-amy]-malonester, C₆H₅.CO.NH.[CH₂]₅.CH(COOC₂H₅)₂.

I. Ausgangsmaterialien: 10 g Malonester, 20 g *N*-Benzoyl- ϵ -jod-amyamin (1 Mol), 1.43 g Natrium (1 Mol). Man löst das Natrium in 30 ccm über metallischem Calcium destilliertem absol. Alkohol und gibt 10 g im Vakuum frisch destillierten Malonesters hinzu. Diese Lösung wird mit der Lösung des Benzoyl- ϵ -jod-amyamins in 20 ccm absol. Alkohol vermischt und am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt. Nach 1- oder 1¹/₄-stdg. Kochen ist das Reaktionsgemisch nicht mehr alkalisch. Jetzt wird aus der rötlich gefärbten Lösung der Alkohol unter vermindertem Druck verdampft und das zurückbleibende Öl in Wasser gegossen, dann ausgeäthert und die Äther-Lösung mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, die Lösung mit Carbovent geklärt, filtriert und unter vermindertem Druck verdampft. Der Rückstand betrug 18 g Öl, das nach der Analyse noch 6.9 g des Halogenkörpers enthielt. Deshalb wurde das

⁷⁾ J. v. Braun und A. Steindorff, B. 38, 174, 176 [1905].

⁸⁾ J. v. Braun, B. 40, 1839 [1907].

⁹⁾ S. Gabriel und T. A. Maaß, B. 32, 1269 [1899].

Öl nochmals mit 5 g Malonester und 0.5 g Natrium unter den obigen Bedingungen in Reaktion gebracht und verarbeitet. Erhalten 16 g eines halogenfreien Öles, statt 22 g; Ausbeute 73% der Theorie.

II. 30 g Malonester, 69 g Benzoyl- ϵ -jod-amylamin, 4.3 g Natrium. Das Natrium wird in 90 ccm, das Jodid in 60 ccm 100-proz. Alkohol gelöst, nach 1 $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen werden noch 15 g Malonester und 2.1 g Natrium in 50 ccm 100-proz. Alkohol zugegeben, und dann wird noch 1 $\frac{1}{2}$ Stdn. gekocht. Erhalten 62 g halogen-freier Ester, berechnet 66 g, oder 94% d. Th.

N-Benzoyl-[ϵ -amino-amyl]-malonsäure.

I. 4 g *N*-Benzoyl-[ϵ -amino-amyl]-malonester werden in 5 ccm Alkohol gelöst, 4 ccm 33-proz. Natronlauge zugegeben und 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Die auftretende Trübung der Lösung wird durch Zusatz von wenig Wasser aufgehoben. Jetzt wird der Alkohol größtenteils abdestilliert, mit Wasser verdünnt, der unverseift gebliebene Ester ausgeäthert, dann die wäßrige Lösung mit Salzsäure angesäuert (Kongopapier) und wiederum ausgeäthert. Das beim Ansäuern ausfallende rote Öl ist ziemlich schwer löslich in Äther, die Äther-Lösung vollkommen farblos. Nach mehrmaligem Ausäthern hinterbleiben einige Tropfen eines dunkelroten, in Äther unlöslichen Öles. Die vereinigten Äther-Auszüge werden mit Wasser säurefrei gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und verdampft. Der Rückstand (1.5 g) besteht aus einer nahezu farblosen, krystallinischen Substanz. Bei der ersten Verseifung bleibt 1 g unverseifter Ester zurück. Aus den 3 g verseiften Esters müßten 2.5 g Benzoyl-[amino-amyl]-malonsäure entstehen; gewonnen demnach 60% der Theorie. Das Rohprodukt wird aus Aceton + Chloroform umkrystallisiert (man löst 1 g Substanz in 3 ccm Aceton und setzt in der Wärme 10 ccm Chloroform zu). Beim Erkalten erscheinen kleine, harte Krystalle (0.8 g).

Die Substanz sintert beim Erhitzen in der Capillare bei 112 $^{\circ}$ und schmilzt vollständig bei 115 $^{\circ}$. Die farblose Schmelze beginnt bei weiterem Erhitzen bei 145 $^{\circ}$ Blasen zu werfen und Kohlensäure abzugeben. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Essigester und Aceton; in reinem Zustande schwer löslich in Äther; unlöslich in Wasser, Chloroform, Benzol und Benzin.

4.180 mg Sbst.: 9.400 mg CO $_2$, 2.495 mg H $_2$ O. — 8.556 mg Sbst.: 2.88 ccm n_{100} -HCl.
— 8.362 mg Sbst.: 2.78 ccm n_{100} -HCl.

N-Benzoyl-[ϵ -amino-amyl]-malonsäure, C $_{18}$ H $_{19}$ O $_5$ N (293.16).

Ber. C 61.39, H 6.53, N 4.78. Gef. C 61.33, H 6.68, N 4.72, 4.66.

Titration (1 ccm n_{10} -NaOH = 0.014648 g): 0.1978 g Sbst.: 13.42 ccm n_{10} -NaOH.
— 0.1328 g Sbst.: 9.12 ccm n_{10} -NaOH. — Ber. 13.49, 9.06 ccm NaOH.

Nach Zusatz von Formalin verbraucht die titrierte Lösung kein Alkali mehr.

II. Man löst 12 g *N*-Benzoyl-[ϵ -amino-amyl]-malonester in 50 ccm Alkohol, setzt 5 g in 5 ccm Wasser gelöstes Ätzkali zu und kocht 6 Stdn. am Rückflußkühler. Nach Verjagen des Alkohols wird mit Wasser verdünnt, das unverseifte Öl mit Äther extrahiert, angesäuert und das ausgeschiedene rötliche Öl mit Äther, dann mit Essigester ausgeschüttelt. Die vereinigten Äther- und Essigester-Auszüge werden mit Wasser säurefrei gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet; das Filtrat wird mit Carbovent geklärt, dann unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft, der Rück-

stand mit Aceton + Chloroform zur Krystallisation gebracht. Schmp. 108—109°. Ausbeute 3 g. Nach nochmaligem Umkrystallisieren gewinnt man Krystalle vom richtigen Schmp. 115°. Die aus dem noch alkalischen Reaktionsgemisch mit Äther gewonnene, unverseifte Ester-Menge beträgt 5 g.

III. 62 g Ester werden in 75 ccm Alkohol gelöst, 75 ccm 33-proz. Natronlauge zugegeben und 4 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei beginnt die Ausscheidung einer gelblich gefärbten Substanz; bei weiterem 4-stdg. Erwärmen nimmt die Menge der Ausscheidung zu. Das Gemisch bleibt über Nacht stehen, dann wird abgesaugt, mit Alkohol alkali-frei gewaschen und auf dem Trockenschrank bei niedriger Temperatur getrocknet. Ausbeute 17 g. Aus der Mutterlauge scheidet sich nach weiterem Erwärmen nichts mehr aus. Die Substanz wird in wenig Wasser gelöst und mit Alkohol ausgefällt; sie bildet dann ein farbloses Pulver.

0.3570 g Sbst.: 0.1730 g Na₂SO₄. — 5.736 mg Sbst.: 0.1392 ccm N (21°, 753 mm).

N-Benzoyl-[ε-amino-amy]-malonsaures Natrium, C₁₆H₁₇O₅NNa₂ (337.15).

Ber. Na 13.64, N 4.15. Gef. Na 15.7, N 2.8.

Die niedrige Stickstoff- und die hohe Natrium-Zahl sprechen dafür, daß durch die lange Hydrolyse ein Teil der Benzoesäure ebenfalls abgespalten war und das benzoesaure Natrium das Natriumsalz der gesuchten Säure verunreinigte.

14 g des Natriumsalzes werden in 100 ccm Wasser gelöst, mit Salzsäure auf Kongo angesäuert, wobei farblose Flocken erscheinen. Man saugt ab und wäscht säure-frei. Erhalten 10 g. Die Substanz wird, um die Benzoesäure zu entfernen, mit Äther verrieben und abgesaugt, dann mit Äther gewaschen. Erhalten 7 g *N*-Benzoyl-[ε-amino-amy]-malonsäure vom Schmp. 112°.

Die von obigem Natriumsalz befreite Mutterlauge wird nach der Vorschrift II weiter verarbeitet. Die Äther-Essigester-Lösung hinterläßt 22 g eines gelbbraunen Öles, das beim Stehen krystallisiert. Die Krystalle schmelzen nach dem Umlösen aus Aceton + Chloroform bei 109° und sind gelblich gefärbt. 10 g des Esters blieben unverseift. Aus den verseiften 52 g müßte man 43 g der gesuchten Säure gewinnen; erhalten 31 g oder 72% der Theorie.

Für die Ausführung der Verseifung ist die Vorschrift I die beste, da sie zu reineren Produkten führt. Wenn man die Äther- + Essigester-Extraktion anwendet, so enthält das Produkt bedeutend mehr Verunreinigungen und bleibt immer auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren gelblich gefärbt.

N-Benzoyl-γ-amino-*n*-heptylsäure, C₆H₅.CO.NH.[CH₂]₆.COOH.

I. 2 g *N*-Benzoyl-[ε-amino-amy]-malonsäure werden im Ölbad geschmolzen und weiter erwärmt. Zwischen 145—150° beginnt eine lebhaft Kohlen-säure-Entwicklung; nach etwa 1/2 Stde. bildet sich aber keine Kohlen-säure mehr. Man läßt dann erkalten und arbeitet das Reaktionsgemisch mit Äther durch, wobei es zu einem Pulver zerfällt. Hiernach gießt man den Äther ab, ersetzt ihn durch frischen, gießt wieder ab und wäscht mit Benzin; dann saugt man ab und trocknet. Die so erhaltenen 1.6 g löst man in wenig Chloroform und setzt allmählich Benzol zu. Dabei krystallisiert die Säure aus; sie wird abgesaugt, mit Benzol nachgewaschen und im Vakuum-Exsiccator über Paraffin, Phosphorpentoxyd und gebranntem Kalk getrocknet. Ausbeute 1.3 g. Schmp. 80—81°. 1 g, nochmals aus Chloroform

+ Benzol umkrystallisiert, lieferte 0.9 g einer Substanz vom Schmp. 81—82°, die in Alkohol, Aceton, Chloroform leicht löslich, in warmem Benzol wenig, in Äther, Petroläther und Wasser so gut wie unlöslich war.

II. 22 g *N*-Benzoyl-[ε-amino-amy]-malonsäure werden nach Vorschrift I in *N*-Benzoyl-ζ-amino-heptylsäure umgewandelt. Der Rückstand ist ein Öl, das 17 g wiegt. Beim Stehen erscheinen Krystalle, die mit Äther gewaschen werden. Erhalten 9 g, Schmp. 80—81°. Aus der Mutterlauge lassen sich nach einigen Tagen noch 5 g Krystalle gewinnen. Ausbeute 14 g oder 75% der Theorie.

4.210 mg Sbst.: 10.385 mg CO₂, 2.995 mg H₂O. — 7.278 mg Sbst.: 2.87 ccm *n*₁₀₀-HCl. — 7.155 mg Sbst.: 2.83 ccm *n*₁₀₀-HCl.

N-Benzoyl-ζ-amino-*n*-heptylsäure, C₁₄H₁₉O₂N (249.16).

Ber. C 67.41, H 7.68, N 5.62. Gef. C 67.30, H 7.96, N 5.52, 5.54.

Titration (1 ccm *n*₁₀-NaOH = 0.024916 g): 0.3188 g Sbst.: 12.85 ccm *n*₁₀-NaOH. — 0.2418 g Sbst.: 9.62 ccm *n*₁₀-NaOH. — Ber. 12.79, 9.70 ccm NaOH.

Die titrierte Lösung verbrauchte nach Zusatz von Formalin kein Alkali mehr.

ζ-Amino-*n*-heptylsäure, NH₂·[CH₂]₆·COOH.

I. Aus *N*-Benzoyl-ζ-amino-heptylsäure: 7 g Benzoyl-Derivat werden mit 100 ccm rauchender Salzsäure 12 Stdn. am Rückflußkühler gekocht; dann wird über Nacht stehen gelassen, die ausgeschiedene Benzoesäure abgesaugt, der Rest ausgeäthert, der gelöste Äther verjagt, mit Carbovent geklärt und das Filtrat unter vermindertem Druck verdampft, wobei als krystallisierter Rückstand das salzsaure Salz der Amino-säure zurückbleibt. Ausbeute 5 g oder 78% d. Th. Aus dem Salz wird die freie Säure mit Silbersulfat, Salzsäure, Barytwasser und Schwefelsäure durch quantitative Ausfällung des Halogens und des Sulfats gewonnen, das letzte Filtrat mit Carbovent geklärt und die farblose Lösung unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft, wobei ein krystallinischer Rückstand erhalten wird. Diesen löst man in 5 ccm Wasser, fügt 25 ccm heißen Alkohols hinzu und filtriert warm. Beim Erkalten erscheint die Amino-säure in kleinen Krystallen. Ausbeute 3.1 g oder 80% der Th. Beim Erhitzen im Capillarrohr schmilzt die Substanz bei 186° (Takamoto: 186—187°).

5.252 mg Sbst.: 3.58 ccm *n*₁₀₀-HCl. — 4.797 mg Sbst.: 3.33 ccm *n*₁₀₀-HCl.

ζ-Amino-*n*-heptylsäure, C₇H₁₅O₂N (145.13). Ber. N 9.65. Gef. N 9.55, 9.72.

Titration: Formol-Titration mit Phenol-phthalein als Indicator (1 ccm *n*₁₀-NaOH = 0.014513 g): 0.1267 g Sbst.: 8.87 ccm *n*₁₀-NaOH. — 0.1458 g Sbst.: 10.12 ccm *n*₁₀-NaOH. — Ber. 8.73, 10.04 ccm NaOH.

II. Aus *N*-Benzoyl-[ε-amino-amy]-malonsäure: 7 g dieser Säure werden mit 60 ccm rauchender Salzsäure 12 Stdn. am Rückflußkühler gekocht; die beim Erkalten ausgeschiedene Benzoesäure wird abgesaugt, das Filtrat ausgeäthert, mit Carbovent geklärt und unter vermindertem Druck verdampft, wobei 4.3 g salzsaures Salz der Amino-säure zurückbleiben. Ausbeute 93% d. Th. Das salzsaure Salz wird mit Silberoxyd zerlegt und die Lösung der freien Säure wie oben behandelt. Erhalten 2.5 g oder 78% d. Th. Schmp. 185—186°.

6.440 mg Sbst.: 4.55 ccm *n*₁₀₀-HCl. — Ber. N 9.65. Gef. N 9.83.

Titration: Formol-Titration mit Phenol-phthalein als Indicator (1 ccm *n*₁₀-NaOH = 0.014513 g): 0.2568 g Sbst.: 17.60 ccm *n*₁₀-NaOH; ber. 17.70 ccm.

ζ -Amino-*n*-heptylsäure und Nitrosylbromid.

Bei der Behandlung von ζ -Amino-heptylsäure mit Nitrosylbromid wird die Säure nicht verändert; aus dem Reaktionsgemisch kann durch Benzoylieren in einer Ausbeute von 67% die *N*-Benzoyl- ζ -amino-heptylsäure gewonnen werden.

Die Versuche wurden mit materieller Unterstützung der Ungarischen Naturwissenschaftlichen Stiftung ausgeführt.

340. W. Fuchs: Über den Aufschluß des Lignins mit methylglykolyser Salzsäure¹⁾.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlen-Forschung in Mülheim-Ruhr.]
Eingegangen am 4. Juli 1929.)

Wenn man acetyliertes Fichtenholz²⁾ mit $n/5$ -methanolischer Salzsäure in der Bombe 75 Stdn. auf 125° erhitzt³⁾, findet ein Aufschluß statt; die Acetyl-cellulose geht, entsprechend den Angaben von Irvine und Hirst⁴⁾, völlig, das Acetyl-lignin zu einem großen Teil in Lösung. Es wurde nun vermutet, daß eine partiell methylierte Hydroxylverbindung vom Siedepunkt etwa 125° ein besonders geeignetes Medium für den sauren Aufschluß der partiell methylierten Hydroxylverbindung Lignin sein könnte. Eine solche Verbindung ist der bei etwa 125° siedende Monomethyläther des Glykols, der seit einiger Zeit unter dem Namen „Methyl-glykol“ käuflich ist.

Wenn man Salzsäure-Lignin aus Fichtenholz mit $n/10$ -methylglykolyser Salzsäure unter Rückfluß kocht, so quillt es bald nach Siedebeginn sehr auf, und nach etwa 30 Min. langem Kochen ist die Hauptmenge in Lösung gebracht. Diese Lösung ist dunkel, viscos und schlecht filtrierbar. Kocht man aber einige Stunden, dann kann man verhältnismäßig gut filtrieren.

Ebenso leicht wie Willstätter-Lignin⁵⁾ löst sich auch aus diesem bereitetes acetyliertes Lignin⁶⁾, sowie methyliertes Lignin⁷⁾ in der siedenden $n/10$ -methylglykolyser Salzsäure auf; fast ebenso leicht löst sich ferner das im gewöhnlichen oder im methylierten⁷⁾ Fichtenholz enthaltene Lignin. Cellulose wird von der verwendeten methylglykolyser Salzsäure kaum angegriffen. Merklich schwerer läßt sich das acetylierte Fichtenholz aufschließen; in diesem Falle wird auch die Acetyl-cellulose allmählich aufgelöst; doch dauert es fast 24 Stdn. und erfordert die Anwesenheit von Wasser, bis Menge und Lignin-Gehalt des Rückstandes nicht mehr beträchtlich sind. Die aus Acetyl-lignin und Acetylholz durch den Aufschluß erhältlichen Lignin-Präparate besitzen übrigens keine Acetylgruppen mehr.

Wenn man die beim Aufschluß des Salzsäure-Lignins erhältliche methylglykolyse Lösung filtriert und mit Wasser im Überschuß versetzt, so fällt

¹⁾ 11. Mitteilung zur Lignin-Chemie; 10. Mittel. vergl. B. 62, 1691 [1929].

²⁾ W. Fuchs, B. 61, 948 [1928].

³⁾ W. Fuchs, B. 61, 951 [1928].

⁴⁾ Journ. chem. Soc. London 121, 1589 [1922].

⁵⁾ R. Willstätter und L. Kalb, B. 55, 2460 [1922].

⁶⁾ Über dieses Präparat wird Näheres noch mitgeteilt.

⁷⁾ W. Fuchs und O. Horn, B. 62, 1691 [1929].