

Aus diesen Beobachtungen folgt, daß der Farbstoff der Molke nicht identisch ist mit der Wirkungs-Gruppe des gelben Ferments, und daß bei den Versuchen zur Isolierung des Vitamins B₂ aus Milch keine Gelegenheit gegeben war, einem Phosphorsäure-ester des Vitamins zu begegnen. Obwohl das Lacto-flavin als pflanzlicher Farbstoff erkannt⁴⁾ und in der Natur außerordentlich verbreitet ist, scheint uns der Name Lacto-flavin gerechtfertigt, nicht nur weil es aus der Milch zuerst kristallisiert erhalten (C₁₇H₂₀N₄O₆) wurde, sondern auch deshalb, weil dieser Farbstoff sich in der Milch (im Gegensatz zu Hefe, Leber, grünen Blättern usw.) in freier, un-esterter Form vorfindet.

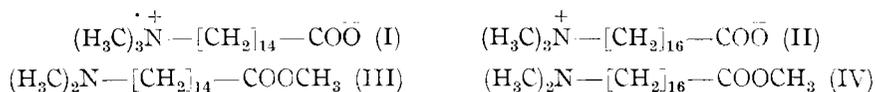
80. Richard Kuhn und Francisco Giral: Über das thermische Verhalten der Betaine.

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 22. Januar 1935.)

Nach R. Willstätter¹⁾ unterscheiden sich die Betaine beim Erhitzen in charakteristischer Weise je nachdem, ob sie sich von α -, β -, γ - oder δ -Aminosäuren ableiten. Die α -Betaine isomerisieren sich beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt zu α -Dialkylamino-carbonsäure-alkylestern. Das β -Trimethyl-propionbetain geht über in das Trimethyl-ammoniumsalz der Acrylsäure (Trimethylamin-Spaltung unter Bildung einer Doppelbindung). Das γ -Trimethyl-butyrobetain liefert γ -Butyrolacton (Trimethylamin-Abspaltung unter Ringschluß). Beim δ -Trimethyl-valerobetain tritt wieder die bei den α -Betainen beobachtete Isomerisierung in den Vordergrund und die Lacton-Bildung zurück, was V. Prelog²⁾ auch beim ε -Trimethyl-caprobetain beobachtet hat.

Es war von Interesse, Betaine von noch viel größerer Kettenlänge auf ihr thermisches Verhalten zu prüfen. Wir verwendeten hierzu das ξ -Trimethyl-pentadekabetain³⁾ (I) und das noch nicht beschriebene π -Trimethyl-heptadekabetain (II).



Das Ergebnis ist, daß diese Betaine beim Erhitzen auf ihren Schmelzpunkt fast quantitativ, wie α -Betaine, in die isomeren Ester (III, IV) umgelagert werden. Die in Betracht kommenden ungesättigten Säuren bzw. deren Trimethyl-ammoniumsalze entstehen, nach den Ergebnissen der Titration mit Brom, höchstens in Spuren (unter 1%). Auch die entsprechenden Lactone, die sich durch niedrigeren OCH₃- und N-Gehalt der Destillate, vor

⁴⁾ R. Kuhn u. H. Kaltschmitt, B. **68**, 128 [1935].

¹⁾ B. **35**, 588 [1902]; R. Willstätter u. W. Kahn, B. **37**, 401 [1904]; R. Willstätter u. W. Kahn, B. **37**, 1853 [1904].

²⁾ Coll. Trav. chim. Tschecoslov. **2**, 712 [1930]; C. **1931**, 1 1096.

³⁾ R. Kuhn u. F. Giral, B. **67**, 1130 [1934].

allem aber durch den Geruch (Ambrettolid) hätten verraten müssen, ließen sich nicht nachweisen. Diese Befunde sind bemerkenswert im Hinblick auf den Mechanismus der Isomerisierung. Nimmt man an, daß es sich bei der Isomerisierung um einen intra-molekularen Vorgang handelt, so erscheint es notwendig, daß die polaren Endgruppen wie bei einer Ringschließungsreaktion einander sehr nahe kommen. Über die Gestalt der Ketten im Krystall-Gitter der Betaine ist leider noch nichts bekannt. Die von Frau Dr. J. Hausser³⁾ ermittelte Tatsache, daß das ξ - und π -Betain im wesentlichen gestreckte Dipole darstellen, gilt zunächst nur für die untersuchten alkoholischen und wäßrigen Lösungen. Stellt man sich vor, daß die Betaine im Krystall-Gitter ebenfalls gestreckt sind, so ist eine intra-molekulare Isomerisierung sehr unwahrscheinlich. Die Umlagerung erfolgt nämlich ausgezeichnet unter Bedingungen, die nach den Untersuchungen von K. Ziegler⁴⁾ für die Bildung hochgliedriger Ringe und damit auch für die Annäherung der endständigen Gruppen bei den Betainen besonders ungünstig sind: a) bei sehr hoher Konzentration (Schmelzfluß), b) in sehr kurzer Zeit (Sekunden). Wir möchten daher annehmen, daß die thermischen Isomerisierungen I \rightarrow III und II \rightarrow IV ganz überwiegend intermolekulare Erscheinungen darstellen, daß also die Methylgruppen vom Stickstoff an Sauerstoff benachbarter Moleküle abgegeben werden.



Die ξ -Amino-pentadecansäure (V) und die π -Amino-heptadecansäure (VI) werden durch Hydrolyse des Exalton-Isoxims und des Dihydro-zibeton-Isoxims mit HCl im Rohr (150–180°) erhalten. Die Hydrolyse gelingt auch unter Rückfluß⁵⁾ bei längerem Kochen mit konz. Salzsäure, nicht aber mit 2-n. Schwefelsäure (24 Stdn.) oder 20-proz. Kalilauge (12 Stdn., ξ -Verbindung). Verseifung findet statt, wenn die unlöslichen, über 120° schmelzenden Isoxime (133° und 123°) beim Kochen mit Salzsäure sich in ein Öl verwandeln, das allmählich klar in Lösung geht. Mit 2-n. Schwefelsäure im Rohr (200°, 3 Stdn.) gelingt die Hydrolyse, beim Erkalten scheiden sich aber schwerlösliche Sulfate von nicht konstanter Zusammensetzung ab, die sich nicht leicht auf die freien Amino-säuren verarbeiten lassen.

Bei der Hydrolyse mit Salzsäure erhält man die ξ - und π -Amino-säure zunächst als Mono-chlorhydrate. Die Versuche, daraus die Amino-säuren in bekannter Weise mit Hilfe von Silberoxyd, Silbercarbonat oder Silberacetat in Freiheit zu setzen, scheiterten an der sehr geringen Löslichkeit der Silbersalze der Amino-säuren. Folgende Verfahren führten mit wechselnden Ausbeuten zum Ziel (die jeweils besten Wege sind im Versuchs-Teil beschrieben): 1) Umsetzung der Chlorhydrate in alkohol. Lösung mit der berechneten Menge Thallium(I)-hydroxyd, wobei die Amino-säure in Lösung bleibt, 2) Einleiten von Ammoniak in die absol.-alkoholische Lösung des Chlorhydrats, wobei die freie Amino-säure ausfällt, 3) Fällung des Chlor-Ions mit Silbernitrat in stark salpetersaurer Lösung, Versetzen

⁴⁾ K. Ziegler, H. Eberle u. H. Ohlinger, A. 504, 94 [1933]; K. Ziegler, B. 67, (A) 139 [1934].

⁵⁾ Für die π -Verbindung bereits von L. Ruzicka, Helv. chim. Acta 9, 230 [1926], beschrieben.

des Filtrats mit konz. Ammoniak (Überschuß) wobei die Amino-säure ausfällt, 4) nur bei der π -Verbindung durch wiederholtes Kochen mit verd. Alkohol (Hydrolyse), wobei die freie π -Säure als Bodenkörper zurückbleibt. Bei der ξ -Verbindung führt die Hydrolyse nur bis zu dem bereits beschriebenen Halb-chlorhydrat.

Die Überführung der Amino-säure-Chlorhydrate in die Betaine nahmen wir mit Kalilauge und Dimethylsulfat vor³⁾.

Von den Fällungs-Reaktionen der Amino-säuren (V, VI) und der Betaine (I, II) sind einige zur Unterscheidung brauchbar: Durch Schwefelsäure und Perchlorsäure lassen sich aus konz. alkohol. Lösung die Amino-säuren (nicht aber die Betaine) fällen, besonders wenig löslich ist das Sulfat der π -Amino-säure. Umgekehrt geben nur die Betaine (nicht aber die Amino-säuren) mit Sublimat schwer lösliche Fällungen. Goldchlorid-Chlorwasserstoffsäure fällt die Amino-säuren als langsam erstarrende Öle, während die Chloroaurate der Betaine sofort krystallin ausfallen. Mit Kupfer(II)-chlorid geben die Amino-säuren schwer lösliche, grüngelbe Molekülverbindungen, die Betaine nicht. Am meisten bemerkenswert ist das Verhalten gegen Cadmiumchlorid. Dieses gibt mit der π -Säure eine schwer lösliche Molekülverbindung (1:1), während die ξ -Säure nicht gefällt wird. Umgekehrt gibt von den Betainen nur das ξ -Betain eine schwerlösliche Cadmiumchlorid-Verbindung (2:1), während das π -Betain durch CdCl_2 in freiem Zustande „ausgesalzen“ wird. Auch durch Kalium-wismutjodid (Dragendorffs Reagens) wird das ξ -Betain, nicht aber die π -Verbindung gefällt.

Über auffallende Unterschiede im Geschmack der angeführten Betaine berichten wir an anderer Stelle.

Der Schering-Kahlbaum A.-G. danken wir für die freundliche Überlassung der cyclischen Ketone, die als Ausgangsmaterial dienten. Der Junta Constructora de la Ciudad Universitaria Madrid sprechen wir für die Gewährung eines Stipendiums unseren aufrichtigen Dank aus.

Beschreibung der Versuche.

ξ -Amino-pentadecansäure.

1 g Chlorhydrat³⁾ wird in 30 ccm 96-proz. Alkohol gelöst, mit 2—3 ccm reiner Salpetersäure ($d = 1.40$) angesäuert und tropfenweise mit 20-proz. Silbernitrat-Lösung versetzt, bis nichts mehr fällt. Man filtriert vom Silberchlorid ab und gibt konz. Ammoniak im Überschuß zu, wobei die Amino-säure als weißer, schleimiger, schwer filtrierbarer Niederschlag ausfällt. Man wäscht gründlich mit Wasser und krystallisiert noch feucht aus Alkohol um. Die Amino-säure stellt geschmacklose, weiße Nadelchen dar, die bei 175—176° (k. Th.) ohne Zersetzung schmelzen. Die Ausbeute beträgt 35—40% d. Th.

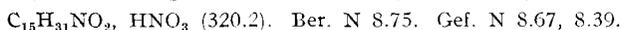
Zur Analyse wurde bei 15—20° über Chlorcalcium bei 0.5 mm getrocknet. — 4.000 mg Sbst.: 10.28 mg CO_2 , 4.27 mg H_2O . — 3.921 mg Sbst.: 10.09 mg CO_2 , 4.12 mg H_2O . — 5.377 mg Sbst.: 0.264 ccm N (26°, 755 mm). — 5.101 mg Sbst.: 0.254 ccm N (26°, 755 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{NO}_2$ (257.2). Ber. C 69.99, H 12.15, N 5.32.

Gef. „, 70.09, 70.18, „, 11.95, 11.76, „, 5.57, 5.65.

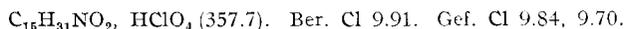
In Wasser und in Alkohol ist die ζ -Amino-pentadecansäure sehr schwer löslich, in wäßrigem Alkohol viel besser. In verd. Natronlauge und in konz. Salpetersäure löst sich die Substanz schon bei 15—20° leicht. Beim Verdünnen der salpetersauren Lösung mit Wasser fällt das Nitrat der Amino-säure. Da dieses schwerer löslich ist als das Chlorhydrat, braucht man zur präparativen Darstellung nur das Chlorhydrat (0.2 g) in Alkohol (10 ccm) zu lösen und mit 2-n. Salpetersäure zu fällen. Das Nitrat (0.2 g) ist merkwürdigerweise besonders gut aus Essigester umzukristallisieren, wobei man ein weißes Krystall-Pulver vom Schmp. 86° (k. Th.) erhält. In Methanol und Alkohol ist das salpetersaure Salz leicht löslich, nicht aber in Aceton. Aus siedendem Wasser scheidet sich die Substanz als Gel, ähnlich wie Aluminiumhydroxyd, aus.

Zur Analyse wurde das aus Essigester umkristallisierte Nitrat bei 55° (Aceton-Dampf) im Hochvakuum zur Gewichtskonstanz getrocknet. — 6.342 mg Sbst.: 0.486 ccm N (21°, 741 mm). — 5.708 mg Sbst.: 0.424 ccm N (22°, 742 mm).



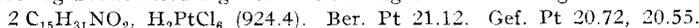
Das Perchlorat fällt aus der alkohol. Lösung des Chlorhydrats auf Zusatz von überschüssiger 70-proz. Überchlorsäure nach mehreren Tagen in glänzenden, farblosen, kleinen Nadeln aus, die schon bei 69—70° (k. Th.) schmelzen. Bei etwa 180° tritt Verkohlung ein. Auch dieses Salz zeigt eigentümliche Löslichkeits-Verhältnisse. Es ist nicht nur in Wasser, den Alkoholen C_1 — C_5 und in Eisessig, sondern auch in Chloroform, Aceton und Essigester löslich, nicht löslich in Benzin, Äther, Petroläther und Tetralin, etwas löslich in Nitro-benzol, Benzol, Toluol, Xylol und Tetrachlorkohlenstoff. Aus heißem Nitro-benzol scheidet sich die Substanz gelförmig ab.

Zur Analyse wurde, ohne umzukristallisieren, bei 15—20° unter 0.5 mm getrocknet. — 8.820 mg Sbst.: 3.50 mg AgCl. — 6.631 mg Sbst.: 2.60 mg AgCl.



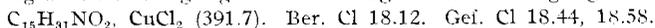
Das Chloroplatinat fällt aus der alkohol. Lösung des Chlorhydrats (0.15 g) auf Zusatz von 5-proz. wäßriger Platinchlorid-Chlorwasserstoffsäure sofort aus. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol erhält man 0.2 g gelbe, glänzende Nadeln, die sich bei 195° dunkel färben und bei 202° (k. Th.) unter Aufschäumen zersetzen.

5.168 mg Sbst.: 1.071 mg Pt. — 4.360 mg Sbst.: 0.896 mg Pt.



Mit Kupfer(II)-chlorid (gesättigte alkohol. Lösung) liefert das Chlorhydrat in Alkohol eine hell gelbgrüne Fällung, die nach dem Umkristallisieren aus absol. Alkohol glänzende Schuppen darstellt (0.3 g aus 0.3 g Chlorhydrat), die bei etwa 200° unter Dunkelfärbung sintern und sich bei 220° unter Verkohlung zersetzen. Nach der Analyse, für die bei 100° unter 0.5 mm getrocknet wurde, liegt eine Molekülverbindung $\text{H}_2\text{N}—[\text{CH}_2]_{14}—\text{COOH}$, CuCl_2 vor.

7.068 mg Sbst.: 5.27 mg AgCl. — 5.557 mg Sbst.: 4.345 mg AgCl.



Die alkohol. Lösung des ξ -Amino-pentadecansäure-Chlorhydrates gibt keine Fällungen mit gesättigten Alkohol. Lösungen von Quecksilber(II)-chlorid, Cadmiumchlorid und Zinnchlorür (Unterschied vom entsprechenden Betain). Im Gegensatz zum Betain fällt verd. (*n*/1-) Schwefelsäure ein schwer lösliches Sulfat. Keine Fällungen wurden erhalten mit Pikrinsäure, Pikrolonsäure und Natriumrufiganat. Mit Gold-

chlorid-Chlorwasserstoffsäure erhält man eine gelbe, ölige Fällung, die nach längerem Stehen krystallin erstarrt. Jod-Jodkalium erzeugt keinen Niederschlag.

ξ - Amino - pentadecansäure - äthylester - Chlorhydrat: 1.00 g Amino-säure-Chlorhydrat wird mit 30 ccm absol. Alkohol auf dem Wasserbade gelöst und trockner Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach 2—3 Stdn. läßt man erkalten, wobei das Ester-Chlorhydrat in farblosen, glas-artig durchscheinenden Schuppen auskrystallisiert. Der Schmp. 149—150° (k. Th.) bleibt beim Umlösen aus Wasser unverändert.

3.876 mg Sbst.: 9.00 mg CO₂, 4.05 mg H₂O. — 4.029 mg Sbst.: 9.365 mg CO₂, 4.23 mg H₂O. — 6.613 mg Sbst.: 2.90 mg AgCl. — 6.165 mg Sbst.: 2.725 mg AgCl.

H₂N-[CH₂]₁₄-COOC₂H₅, HCl (321.8).

Ber. C 63.41, H 11.28, Cl 11.02.

Gef. „ 63.33, 63.39, „ 11.70, 11.75, „ 10.85, 10.93.

Aus dem Chlorhydrat läßt sich der freie Ester durch Umsetzung mit Silberoxyd in alkohol. Lösung gewinnen.

Ein Präparat vom Schmp. 79—81° ergab bei der Analyse: 6.748 mg Sbst.: 0.277 ccm N (21°, 752 mm). — 6.780 mg Sbst.: 0.279 ccm N (21°, 752 mm).

H₂N-[CH₂]₁₄-COOC₂H₅ (285.3). Ber. N 4.91. Gef. 4.72, 4.73.

ξ-Trimethyl-pentadecabetain.

Dieses bereits beschriebene Betain spaltet bei der Methylimid-Bestimmung⁶⁾ alle 3 Methylgruppen als Methyljodid ab:

5.130 mg Sbst.: 9.785 mg AgJ.

(CH₃)₃N⁺-[CH₂]₁₄-COO⁻, 3 H₂O (353.3). Ber. (N)CH₃ 12.75. Gef. (N)CH₃ 12.21.

Über 100° wird im Hochvakuum alles Krystallwasser (3 H₂O) sehr schnell abgegeben: 209.5 mg Trihydrat verloren bei 135° und 0.3 mm (P₂O₅) in 2 Stdn. 32.1 mg.

C₁₈H₃₇NO₂, 3 H₂O (353.3). Ber. 3 H₂O 15.30. Gef. 3 H₂O 15.32.

Bei 20° wird die Substanz über Calciumchlorid unter 0.5 mm nach mehreren Tagen ebenfalls wasser-frei: 90.1 mg Sbst. verloren in 4 Tagen 13.8 mg.

C₁₈H₃₇NO₂, 3 H₂O (353.3). Ber. 3 H₂O 15.30. Gef. 3 H₂O 15.31.

Umgekehrt nimmt das wasser-freie Betain an der Luft im Laufe von mehreren Tagen wieder 3 H₂O auf, worauf es gewichtskonstant bleibt: 76.3 mg wasser-freies Betain nahmen in 3 Tagen an der Luft um 14.1 mg zu.

C₁₈H₃₇NO₂, 3 H₂O (353.3). Ber. 3 H₂O 15.30. Gef. 3 H₂O 15.59.

Neben dem Chloraurat und Chloroplatinat, die bereits beschrieben sind, wurden folgende Derivate dargestellt und analysiert:

Das Chlorhydrat krystallisiert aus Alkohol in glänzenden, weißen Nadelchen, die bei 237—238° (k. Th.) schmelzen.

6.515 mg Sbst.: 2.74 mg AgCl.

C₁₈H₃₇NO₂, HCl (335.8). Ber. Cl 10.56. Gef. Cl 10.40.

Das Nitrat wird aus Alkohol in weißen Nadeln vom Schmp. 185° (k. Th.) erhalten.

5.716 mg Sbst.: 0.390 ccm N (25°, 750 mm). — 5.796 mg Sbst.: 0.403 ccm N (28°, 747 mm).

C₁₈H₃₇NO₂, HNO₃ (362.3). Ber. N 7.73. Gef. N 7.71, 7.75.

⁶⁾ 4 Destillationen.

Mit alkohol. Sublimat-Lösung wurde eine Quecksilber(II)-chlorid-Verbindung als weißes Krystall-Pulver erhalten, das nach 2-maliger Krystallisation aus absol. Alkohol bei 168° (k. Th.) schmolz.

Zur Analyse wurde bei 100° über P_2O_5 unter 0.5 mm getrocknet. — 7.222 mg Sbst.: 2.574 ccm n_{100}^{20} -NaOH. — 6.571 mg Sbst.: 2.372 ccm n_{100}^{20} -NaOH (M. K. Zacherl).

$C_{18}H_{37}NO_2, HgCl_2$ (570.8). Ber. Cl 12.42. Gef. Cl 12.64, 12.80.

Alkohol. Cadmiumchlorid-Lösung fällt eine Molekülverbindung, in der 1 $CdCl_2$ auf 2 Mole Betain trifft. Schmp. 182—183° (k. Th.).

6.952 mg Sbst.: 2.54 mg $AgCl$. — 7.406 mg Sbst.: 2.75 mg $AgCl$.

$2 C_{18}H_{37}NO_2, CdCl_2$ (781.9). Ber. Cl 5.07. Gef. Cl 9.04, 9.19.

ξ-Dimethylamino-pentadecansäure-methylester.

2.0 g Betain-Trihydrat werden unter 15 mm langsam erhitzt, wobei zunächst das Krystallwasser abgegeben wird und dann bei 198—200° (unkorr.) ein farbloses Öl (1.5 g = 90% d. Th.) übergeht, das nach einiger Zeit wachs-artig erstarrt und dann bei 28—29° schmilzt. Der Ester ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und verd. Säuren, unlöslich in Wasser. Die Substanz ist geruchlos und schmeckt bitter.

4.071 mg Sbst.: 10.805 mg CO_2 , 4.51 mg H_2O . — 3.269 mg Sbst.: 8.76 mg CO_2 , 3.69 mg H_2O . — 5.092 mg Sbst.: 0.203 ccm N (26°, 755 mm)⁷⁾. — 6.494 mg Sbst.: 0.267 ccm N (26°, 755 mm)⁷⁾. — 4.400 mg Sbst.: 3.345 mg AgJ . — 5.640 mg Sbst.: 4.30 mg AgJ (Methoxyl nach F. Pregl).

$C_{18}H_{37}NO_2$ (299.3).

Ber. C 72.17, H 12.45, N 4.68, OCH_3 10.36.

Gef. „ 72.35, 72.48, „ 12.41, 12.53, „ 4.52, 4.66, „ 10.05, 10.08.

Das Chloraurat krystallisiert aus Alkohol auf Zusatz von viel Wasser in goldgelben, glänzenden Nadeln, die bei 89—90° (k. Th.) schmelzen.

2.726 mg Sbst.: 0.840 mg Au. — 3.506 mg Sbst.: 1.089 mg Au.

$C_{18}H_{37}NO_2, HAuCl_4$ (639.4). Ber. Au 30.84. Gef. Au 30.82, 31.05.

Das Chloroplatinat fällt in orangegelben Nadelchen vom Schmp. 129—130° (k. Th.).

5.764 mg Sbst.: 1.097 mg Pt. — 4.719 mg Sbst.: 0.899 mg Pt.

$2 C_{18}H_{37}NO_2, H_2PtCl_6$ (1008.6). Ber. Pt 19.35. Gef. Pt 19.03, 19.06.

Gesättigte alkohol. Pikrinsäure-Lösung fällt aus der konz. alkohol. Lösung des Esters nach einigen Minuten ein normales Pikrat, das gelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 87—88° darstellt.

4.277 mg Sbst.: 0.388 ccm N (21°, 754 mm). — 4.245 mg Sbst.: 0.390 ccm N (22°, 753 mm).

$C_{18}H_{37}NO_2, C_6H_3N_3O_7$ (526.3). Ber. N 10.90. Gef. N 10.45, 10.53.

Aus sehr konz. alkohol. Lösung krystallisiert das Pikrolonat in rötlich-gelben Nadeln vom Schmp. 100—101° (k. Th.).

6.675 mg Sbst.: 0.727 ccm N (22°, 752 mm). — 4.346 mg Sbst.: 0.469 ccm N (22°, 752 mm).

$C_{18}H_{37}NO_2, C_{10}H_8N_4O_5$ (563.4). Ber. N 12.43. Gef. N 12.47, 12.35.

Das Chlorhydrat (aus alkohol. Lösung + 2-n. Salzsäure) krystallisiert in glänzenden, weißen Nadeln vom Schmp. 146—147° (k. Th.).

4.821 mg Sbst.: 2.11 mg $AgCl$. — 6.750 mg Sbst.: 2.985 mg $AgCl$.

$C_{18}H_{37}NO_2, HCl$ (335.8). Ber. Cl 10.56. Gef. Cl 10.83, 10.94.

⁷⁾ Die N-Probe nach Lassaigne fällt negativ aus

π -Amino-heptadecansäure.

Die Hydrolyse des Dihydro-zibeton-Isoxims (3 g) wird vorteilhaft mit konz. Salzsäure (20 ccm) im Rohr bei 180—190° (4 Stdn.) ausgeführt. Man spült die Röhren mit Wasser und etwas Alkohol aus, erhitzt nach Zusatz von Tierkohle zum Sieden, filtriert heiß und gibt zur Krystallisation noch etwas konz. Salzsäure zu. Das ausfallende Chlorhydrat (3 g = 80% d. Th.) schmilzt in Übereinstimmung mit der Angabe von L. Ruzicka⁸⁾ bei 154—155° (k. Th.).

4.003 mg Sbst.: 9.295 mg CO₂, 4.03 mg H₂O. — 6.967 mg Sbst.: 3.075 mg AgCl. — 6.837 mg Sbst.: 2.975 mg AgCl.

C₁₇H₃₅NO₂·HCl (321.7). Ber. C 63.41, H 11.28, Cl 11.02.

Gef. „ 63.33, „ 11.27, „ 10.92, 10.77.

Die freie Amino-säure läßt sich aus dem Chlorhydrat durch öfteres Kochen mit verd. Alkohol (Hydrolyse) gewinnen. Beim Erkalten fallen zunächst Gemische der Amino-säure und ihres Chlorhydrates. Die freie Amino-säure bleibt zuletzt als in verd. Alkohol nahezu unlöslicher Bodenkörper zurück (0.15 g aus 1 g Chlorhydrat; 20% d. Th.)⁹⁾. Weiße, geschmacklose Nadelchen vom Schmp. 176° (k. Th.).

3.753 mg Sbst.: 9.72 mg CO₂, 4.02 mg H₂O. — 3.722 mg Sbst.: 9.64 mg CO₂, 4.00 mg H₂O. — 6.385 mg Sbst.: 0.280 ccm N (21°, 745 mm). — 5.873 mg Sbst.: 0.250 ccm N (21°, 745 mm).

C₁₇H₃₅NO₂ (285.3). Ber. C 71.50, H 12.37, N 4.91.

Gef. „ 71.24, 71.21, „ 12.09, 12.12, „ 4.96, 4.85.

Das Perchlorat der π -Amino-heptadecansäure fällt aus der alkohol. Lösung des Chlorhydrates (0.1 g) auf Zugabe von 70-proz. Überchlorsäure schon nach einigen Stunden in weißen, glänzenden Nadeln aus (0.1 g), die sich leicht in Alkohol und Aceton, etwas weniger leicht in Wasser lösen. Schmp. 76—77° (k. Th.), Zers. bei etwa 180°.

Zur Analyse wurde auf Ton getrocknet. — 6.553 mg Sbst.: 2.465 mg AgCl. — 7.338 mg Sbst.: 2.79 mg AgCl.

C₁₇H₃₅NO₂·HClO₄ (385.7). Ber. Cl 9.17. Gef. Cl 9.31, 9.41.

Das in Wasser schwer lösliche Chloroplatinat krystallisiert aus Alkohol in seidenglänzenden, cremefarbigem Nadelchen, die sich bei etwa 190° dunkel färben und bei 205° (k. Th.) unt. Zers. schmelzen.

4.183 mg Sbst.: 0.83 mg Pt. — 5.584 mg Sbst.: 1.095 mg Pt.

2C₁₇H₃₅NO₂·H₂PtCl₆. Ber. Pt 19.91. Gef. Pt 19.84, 19.61.

Im Gegensatz zur ξ -Amino-pentadecansäure wird die π -Amino-heptadecansäure (Chlorhydrat in Alkohol) durch Cadmiumchlorid gefällt. Die Molekülverbindung (Ber. Cl 15.13. Gef. Cl 15.82, 15.97) scheint auf 1 N-Atom 1 CdCl₂ zu enthalten.

Mit Kupfer(II)-chlorid fällt aus Alkohol eine Molekülverbindung in gelbgrünen Schuppen, die bei 220—221° (unt. Zers., k. Th.) schmelzen.

Zur Analyse wurde bei 100° über P₂O₅ (0.5 mm) zur Gewichtskonstanz getrocknet. — 6.400 mg Sbst.: 3.05 ccm n₁₀₀-NaOH. — 6.990 mg Sbst.: 3.34 ccm n₁₀₀-NaOH (M. K. Zacherl).

C₁₇H₃₅NO₂·CuCl₂ (419.8). Ber. Cl 16.89. Gef. Cl 16.90, 16.94.

⁸⁾ Helv. chim. Acta 9, 230 [1926].

⁹⁾ Bei der Ausbeute ist zu berücksichtigen, daß aus den Filtraten viel unverändertes Mono-chlorhydrat zurückgewonnen wird.

Ein Sulfat der π -Amino-säure von der auffallenden Zusammensetzung $3\text{H}_2\text{N}[\text{CH}_2]_{16}\text{COOH}$, H_2SO_4 , $2\text{H}_2\text{O}$ wurde erhalten, als 0.10 g Chlorhydrat in Alkohol gelöst, bei $15\text{--}20^\circ$ mit n_{D}^{20} -Schwefelsäure gefällt (0.15 g) und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Das schwefelsaure Salz ist in Wasser praktisch unlöslich. Glänzend weiße Nadeln vom Schmp. 240° .

3.727 mg Sbst.: 8.485 mg CO_2 , 3.77 mg H_2O . — 3.463 mg Sbst.: 7.87 mg CO_2 , 3.49 mg H_2O . — 7.882 mg Sbst.: 1.855 mg BaSO_4 . — 7.262 mg Sbst.: 1.732 mg BaSO_4 . — 41.1 mg Sbst. verlieren bei 100° über P_2O_5 unter 0.5 mm: 1.5 mg.

$3\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{NO}_2$, H_2SO_4 , $2\text{H}_2\text{O}$. Ber. C 61.82, H 11.30, S 3.24, H_2O 3.64.
Gef. „ 62.09, 61.98, „ 11.32, 11.28, „ 3.23, 3.28, „ 3.65.

π -Amino-heptadecansäure-äthylester-Chlorhydrat.

Die Darstellung entspricht derjenigen der ξ -Verbindung. Aus absol. Alkohol farblose, durchscheinende Schuppen vom Schmp. 150° (k. Th.). Ausbeute: 0.8 g aus 1.0 g Amino-säure-Chlorhydrat. Aus der 1-proz. Lösung in heißem Wasser scheidet sich die Substanz in glänzenden, weißen Nadeln ab, aus konzentrierteren Lösungen fällt sie gallertig aus.

3.697 mg Sbst.: 8.83 mg CO_2 , 3.84 mg H_2O . — 3.724 mg Sbst.: 8.86 mg CO_2 , 3.86 mg H_2O . — 7.611 mg Sbst.: 2.15 ccm n_{D}^{100} -NaOH. — 7.773 mg Sbst.: 2.163 ccm n_{D}^{100} -NaOH (M. K. Zacherl).

$\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{NO}_2$, HCl (349.8). Ber. C 65.18, H 11.52, Cl 10.14.
Gef. „ 65.14, 64.89, „ 11.62, 11.60, „ 10.02, 9.87.

π -Trimethyl-heptadecabetain.

1 g π -Amino-säure-Chlorhydrat wird, in 100 ccm Wasser heiß gelöst, mit 1.5 g Kaliumhydroxyd und 2.0 g Dimethylsulfat (in kleinen Anteilen) 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man schüttelt öfters und sorgt für Aufrecht-erhaltung der alkalischen Reaktion. Beim Erkalten krystallisiert das Betain aus. Zum Umkrystallisieren wird in heißem Alkohol (etwa 200 ccm) gelöst, filtriert und mit etwas Wasser versetzt. Glänzende, weiße Nadeln (0.8 g, 70% d. Th.), die bei $110\text{--}120^\circ$ ihr Krystallwasser abgeben und dann bei $236\text{--}237^\circ$ (k. Th., langsam erhitzt) unter Umlagerung in den π -Dimethylamino-heptadecansäure-methylester schmelzen. Im Gegensatz zum ξ -Betain ist die Substanz ganz geschmacklos. Trocknet man auf Ton an der Luft oder über Calciumchlorid unter Atmosphären-Druck, so hat man das Trihydrat in Händen.

3.879 mg Sbst.: 8.93 mg CO_2 , 4.26 mg H_2O . — 4.040 mg Sbst.: 9.32 mg CO_2 , 4.50 mg H_2O . — 6.627 mg Sbst.: 0.219 ccm N (25° , 756 mm). — 6.890 mg Sbst.: 0.199 ccm N (27° , 754 mm). — 168.1 mg Sbst. verlieren bei 100° über P_2O_5 unter 0.5 mm in 2 Stdn.: 23.9 mg H_2O . — 146.2 mg Sbst. verlieren bei 20° über CaCl_2 unter 0.5 mm im Laufe von 10 Tagen: 20.8 mg H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{NO}_2$, $3\text{H}_2\text{O}$ (381.4).
Ber. C 62.93, H 12.42, N 3.67, H_2O 14.17.
Gef. „ 62.78, 62.92, „ 12.29, 12.46, „ 3.79, 3.82, „ 14.21, 14.22.

An der Luft nimmt das wasser-freie π -Betain begierig wieder Wasser auf, bis $3\text{H}_2\text{O}$ gebunden sind, was bei 20° etwa 5 Tage dauert (durchschnittlich 70% relat. Luft-Feuchtigkeit).

144.2 mg wasser-freie Sbst. nehmen um 24.0 mg H_2O zu.
 $\text{C}_{26}\text{H}_{41}\text{NO}_2$, $3\text{H}_2\text{O}$. Ber. $3\text{H}_2\text{O}$ 14.17. Gef. $3\text{H}_2\text{O}$ 14.26.

Das Chloraurat ist in Alkohol gut löslich. Auf Zusatz von Wasser krystallisiert es in goldgelben, glänzenden Nadeln, die bei $140\text{--}141^\circ$ (k. Th.) schmelzen.

4.338 mg Sbst.: 1.278 mg Au. — 5.274 mg Sbst.: 1.545 mg Au.
 $\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{NO}_2$, HAuCl_4 (667.4). Ber. Au 29.55. Gef. Au 29.46, 29.29.

Das Chloroplatinat ist in Alkohol weniger löslich und krystallisiert daraus in strohgelben, kleinen Nadeln vom Schmp. 220° (Dunkelfärbung, Aufschäumen, k. Th.).

4.780 mg Subst.: 0.85 mg Pt. — 4.584 mg Subst.: 0.845 mg Pt.

$2C_{20}H_{41}NO_2, H_2PtCl_6$ (1064.6). Ber. Pt 18.34. Gef. Pt 17.78, 18.43.

Die Sublimat-Verbindung fällt aus Alkohol als weißes Krystallpulver vom Schmp. 158—159° (k. Th.).

4.937 mg Subst.: 2.33 mg AgCl. — 7.554 mg Subst.: 3.62 mg AgCl.

$C_{20}H_{41}NO_2, HgCl_2$ (598.8). Ber. Cl 11.84. Gef. Cl 11.67, 11.86.

Durch Cadmiumchlorid (gesättigte alkohol. Lösung) wird das freie Betain „ausgesalzen“.

π -Dimethylamino-heptadecansäure-methylester.

Das π -Betain-Trihydrat wird, wie bei der ξ -Verbindung angegeben, unter 3 mm langsam erhitzt. Bei 220—225° (Temp. des Luft-Bades) geht ein farbloses Öl (0.5 g aus 0.7 g Betain-Trihydrat; 85% d. Th.) über, das bald erstarrt. Schmp. 37.5°. Die Substanz ist geschmacklos, unlöslich in Wasser, gut löslich in Alkohol und in verd. Säuren.

3.570 mg Subst.: 9.645 mg CO₂, 4.04 mg H₂O. — 3.754 mg Subst.: 10.15 mg CO₂, 4.23 mg H₂O. — 6.052 mg Subst.: 0.221 ccm N (22°, 754 mm). — 5.995 mg Subst.: 0.221 ccm N (22°, 754 mm). — 4.203 mg Subst.: 2.77 mg AgJ. — 4.047 mg Subst.: 2.68 mg AgJ (Methoxyl nach F. Pregl).

$C_{20}H_{41}NO_2$ (327.3).

Ber. C 73.33, H 12.63, N 4.28, OCH₃ 9.47.

Gef. „ 73.68, 73.74, „ 12.66, 12.60, „ 4.19, 4.23, „ 8.71, 8.75.

Das Chlorhydrat ist in Alkohol ziemlich löslich. Glänzende, weiße Nadeln vom Schmp. 155° (k. Th.).

6.978 mg Subst.: 1.821 ccm n_{100}° -NaOH. — 7.660 mg Subst.: 2.024 ccm n_{100}° -NaOH.

$C_{20}H_{41}NO_2, HCl$ (363.8). Ber. Cl 9.75. Gef. Cl 9.25, 9.37.

Das Pikrat stellt citronengelbe, leichte Nadeln dar, die bei 93—93.5° (k. Th.) schmelzen.

4.376 mg Subst.: 0.387 ccm N (21°, 755 mm). — 4.421 mg Subst.: 0.395 ccm N (22°, 755 mm).

$C_{20}H_{41}NO_2, C_6H_3N_3O_7$ (556.3). Ber. N 10.07. Gef. N 10.20, 10.27.

Das Pikrolonat krystallisiert aus Alkohol in sternförmig angeordneten, dichten, orangegelben Nadeln vom Schmp. 108—109° (k. Th.).

4.518 mg Subst.: 0.466 ccm N (22°, 755 mm). — 4.124 mg Subst.: 0.421 ccm N (24°, 755 mm).

$C_{20}H_{41}NO_2, C_{10}H_8N_4O_5$ (591.4). Ber. N 11.84. Gef. N 11.86, 11.66.

Das Chloroaurat ist leicht löslich in Alkohol und krystallisiert daraus auf Zusatz von Wasser in goldgelben, glänzenden Schuppen vom Schmp. 100° (k. Th.).

6.036 mg Subst.: 1.797 mg Au. — 5.094 mg Subst.: 1.519 mg Au.

$C_{20}H_{41}NO_2, HAuCl_4$ (667.4). Ber. Au 29.55. Gef. Au 29.77, 29.82.

Das Chloroplatinat krystallisiert aus Alkohol in kleinen, cremegelben Nadelchen vom Schmp. 134° (k. Th.).

5.832 mg Subst.: 1.070 mg Pt. — 4.782 mg Subst.: 0.892 mg Pt.

$2C_{20}H_{41}NO_2, H_2PtCl_6$ (1064.6). Ber. Pt 18.34. Gef. Pt 18.40, 18.65.