

# Über das Desamidoglutin

(II. Mitteilung)

von

**Zd. H. Skraup,**

w. M. k. Akad.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. März 1907.)

Vor einiger Zeit habe ich mitgeteilt,<sup>1</sup> daß, wenn Glutin nach vorhergehender »Desamidierung« mit salpetriger Säure sodann hydrolysiert wird, es Lysin nicht abspaltet, welches aus dem ursprünglichen Glutin bekanntlich entsteht. Aus der »Lysinfraktion« des Kossel-Kutscher'schen Verfahrens ist zwar ein kristallisiertes Pikrat abzuscheiden, welches aber bestimmt kein Lysinpikrat ist. Die Untersuchung dieses neuen Pikrates hat seinerzeit unzweifelhafte Resultate nicht ergeben. Seine Zusammensetzung stimmte am besten auf die Pikrinsäureverbindung einer Aminovaleriansäure, die aus ihm isolierte Aminoverbindung gab dafür Zahlen, die sich für die Oxyaminovaleriansäure berechnen. Es wurde deshalb die Hydrolyse des Desaminoglutins in etwas größerem Maßstabe wiederholt und bei dieser Gelegenheit auch untersucht, ob bei der Desamidierung auch andere Aminoverbindungen, die als Bestandteile des Glutins bekannt geworden sind, eine Veränderung erleiden.

Hiebei hat sich herausgestellt, daß Glycocoll ganz in derselben Menge entsteht, als wenn ganz unveränderte Gelatine hydrolysiert wird, ebenso Leucin und Prolin. Phenylalanin scheint in geringeren Quantitäten, wenn überhaupt, zu entstehen. Ein sichererer Nachweis war infolge eines Unfalles leider nicht möglich. Alanin wurde viel mehr gefunden als E. Fischer für unveränderte Gelatine angibt.

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 27, 653 (1906).

Lysin wurde auch bei dieser zweiten Untersuchung nicht aufgefunden, wohl aber Arginin. Auf Histidin wurde dieses Mal nicht geprüft. Daß es nach der Desamidierung noch auftritt, ist schon in der ersten Mitteilung nachgewiesen worden.

Es läßt sich daher mit einiger Wahrscheinlichkeit nach behaupten, daß die in größerer Menge im Glutin vorhandenen Aminosäuren derart gebunden sind, daß sie von salpetriger Säure nicht angegriffen werden können, daß ganz dasselbe vom Histidin und für das Arginin, nicht aber, wie schon in der ersten Mitteilung nachgewiesen worden ist, vom Lysin gilt, das Lysin also in besonders exponierter Stellung vorhanden sein muß. Und dieser Nachweis hat darum allgemeinere Wichtigkeit, weil er in ähnlicher Weise auch beim Casein und Ovalbumin gemacht worden ist. Es war von Wichtigkeit, festzustellen, in welche Verbindung das Lysin bei der »Desamidierung« übergeht, da hiedurch ein Aufschluß zu gewinnen war, wie das Lysin im Glutin gebunden ist.

Die eine Möglichkeit, daß das Lysin nur an seinem Carboxyl anhydriert sei, ist wohl deshalb unwahrscheinlich, weil dann angenommen werden könnte, daß die beiden Aminoreste bei der Desamidierung mit salpetriger Säure durch Hydroxyl ausgetauscht werden und bei der Hydrolyse dann eine Dioxycapronsäure auftritt. Da sich aber gezeigt hat, daß mehr als Spuren durch Extraktion mit Äther nicht ausziehen sind, ist diese Annahme zu verlassen.

Wäre das Lysin mit beiden Aminogruppen gebunden, wäre eine Zerstörung durch salpetrige Säure überhaupt schwer zu erklären. Diese ist aber verständlich bei der Annahme, daß eine der Aminogruppen gebunden, die andere aber als solche frei vorhanden ist. Die salpetrige Säure könnte dann die letztere in Hydroxyl umwandeln und es sollte dann nach der Hydrolyse anstatt Lysin die Oxyaminocapronsäure nachzuweisen sein. Diese ließ sich auch dieses Mal nicht konstatieren; das Pikrat, welches an Stelle des Lysinpikrates auftritt und nach sorgfältiger Reinigung analysiert wurde, enthält sicher keine Aminoverbindungen mit 6 Kohlenstoffatomen, sondern nur solche mit 5 Atomen.

Von diesen wurde eine Oxyaminovaleriansäure und eine Verbindung isoliert, von welcher es nicht ganz sicher ist, ob sie eine Aminovaleriansäure oder ein Anhydrid der Oxyaminovaleriansäure ist, wenn auch ersteres wahrscheinlicher ist.

Man könnte nun annehmen, daß diese, insbesondere die erste, aus dem Arginin entstehen. Indeß hat sich bei beiden Untersuchungen gezeigt, daß das Arginin nach der Desamidierung eine merkliche Abnahme nicht zeigt, während das neue Pikrat in relativ recht erheblicher Menge auftritt und deshalb ist die Möglichkeit vorhanden, daß im Glutin außerhalb des Argininrestes eine Diaminovaleriansäure vorhanden ist, welche durch Einwirkung der salpetrigen Säure im Sinne der früheren Betrachtungen verändert worden ist.

Die letzte Möglichkeit, die in dem Pikrat, welches aus desamidiertem Glutin dargestellt worden ist, enthaltenen Aminoverbindungen entstanden schon aus dem unveränderten Glutin und wären bisher übersehen worden, halte ich am wenigsten für wahrscheinlich. Es sollen aber Versuche angestellt werden, darüber Aufschluß zu erhalten.

### Experimenteller Teil.

Die Desamidierung erfolgte in derselben Art, wie es seinerzeit beschrieben wurde.<sup>1</sup> Verarbeitet wurde 1 kg Gelatine in 10 Anteilen. Diesmal wurde sehr heftiges Schäumen beobachtet; der Schaum nahm meist mehr als den doppelten Raum der Flüssigkeit ein.

Nach dem Erhitzen am Wasserbade wurde noch warm auf Ammoniumsulfat gegossen, für je 1 l Flüssigkeit 700 g. Das abgeschiedene Harz wurde noch warm mit der Hand ausgeknetet, vereinigt in 4 l Wasser warm verteilt und sodann 1600 g Sulfat eingetragen, die Abscheidung wieder mit der Hand vereinigt und noch warm durchgeknetet, in Wursthform gebracht und durchgedreht.

Die Masse, die in der Wärme sich wie Kautschuk zieht, kalt aber erhärtet, wog 1500 g und enthielt nach einer

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 27, 654 (1906).

Probetrocknung 1023 g Trockensubstanz, von welcher 150 g Ammoniumsulfat sind, also rund 900 g Desamidoglutin. Sie wurde in der vierfachen Menge Salzsäure durch 11 Stunden am Wasserbade erwärmt, im Vakuum eingedampft, in 3 l Alkohol gelöst, ohne Kühlung mit Salzsäuregas gesättigt, wobei 125 g Ammoniumsulfat ausfielen, und nach dessen Entfernung am Rückflußkühler eine Stunde gekocht. Dabei fielen wieder 25 g Ammoniumsulfat aus. Nach dem Abkühlen und Einimpfen fiel Glycocollesterchlorhydrat aus (trocken 260 g). Genau dieselbe Menge hat Emil Fischer aus unverändertem Leim erhalten. Das Filtrat wurde im Vakuum zum Sirup gedampft, der Rückstand mit 2·5 l absolutem Alkohol wieder verestert.

Beim Impfen fiel vom Glycocollester so gut wie nichts mehr aus.

Die alkoholische Lösung wurde nach Emil Fischer auf die Ester verarbeitet. Bei der Destillation der Ester bei 12 mm Druck wurden folgende Fraktionen erhalten, welchen ich die von Fischer, Levene und Aders mitgeteilten Estermengen aus dem Glutin selber beifüge.

1.	— 55° . . . . .	12 g	44 g
2.	55— 80 . . . . .	99	104
3.	80—100 . . . . .	38	36
4.	100—130 . . . . .	26	38
5.	130—160 . . . . .	4	20

Im Fraktionierkolben blieben 117 g zurück. Fischer und seine Mitarbeiter fanden 125 g.

Ein Vergleich zwischen den Zahlenreihen zeigt, daß mit Ausnahme der ersten und letzten Fraktion der Estergemische vollständige Übereinstimmung besteht.

Schon daraus kann man schließen, daß die als Ester isolierbaren Aminverbindungen durch die Desamidierung nicht merklich verändert worden sind.

Die Verseifung der Esterfraktionen erfolgte nach Fischer.

Fraktion 1. Beim Kochen mit Wasser war die alkalische Reaktion nach 3 Stunden verschwunden. Nach dem Konzentrieren kristallisierten 0·3 g aus. Fp. 273°.

Nach der Analyse liegt Alanin vor.

0·1175 g bei 105° getrocknet gaben 0·1745 g CO<sub>2</sub> und 0·0861 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:	Berechnet für <u>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N</u>	<u>Gefunden</u>
C .....	40·24	40·50
H .....	7·91	8·19

Fraktion 2. Beim Kochen mit Wasser war die alkalische Reaktion nach 7 Stunden verschwunden.

Nach dem Erkalten waren 4 g Leucin auskristallisiert, die, aus heißem Wasser mit Zuhilfenahme von Tierkohle umkristallisiert, bei 274 bis 275° schmolzen. Aus dem ersten Filtrat kristallisierten nach starkem Konzentrieren 23 g aus, die dem Ansehen nach Leucin waren; die von ihnen abgesaugte Flüssigkeit hinterließ eingedampft 48 g Substanz. Sie wurde mit der vergleichbaren Substanz aus der Esterfraktion 3 verarbeitet.

Aus der ersten Leucinkristallisation wurde das Kupfersalz dargestellt und analysiert.

0·2262 g bei 110° getrocknet gaben 0·0535 g CuO.

In 100 Teilen:	Berechnet für <u>(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Cu</u>	<u>Gefunden</u>
Cu .....	19·64	19·39

Emil Fischer und seine Mitarbeiter haben aus der Fraktion 2 aus ursprünglichem Glutin im ganzen 73 g Substanz erhalten. Die desamidierte Gelatine gab 75 g.

Fraktion 3 (80 bis 100°).

Erst nach siebenstündigem Kochen mit Wasser war die alkalische Reaktion verschwunden. Nach längerem Stehen kristallisierten 2 g aus. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser war der Schmelzpunkt 278°. Die Analyse des Kupfersalzes gab auf Leucin stimmende Werte.

0·1810 g bei 110° getrocknet gaben 0·0443 g CuO.

In 100 Teilen:	Berechnet	Gefunden
Cu .....	<u>19·64</u>	<u>19·55</u>

Das Filtrat der Leucinkristallisation gab auf die Hälfte konzentriert wieder 4 g Kristalle, die Mutterlauge beim voll-

ständigen Eindampfen 16 g Rückstand, der, wie schon erwähnt, mit dem aus Fraktion 2 vereinigt verarbeitet wurde.

Die vereinigten Rückstände wurden dreimal mit der fünffachen Menge absoluten Alkohols ausgekocht. Die letzten zwei Auskochungen hinterließen verdampft nur sehr wenig Substanz. In Alkohol unlöslich blieben 28 g Rohleucin, aus den alkoholischen Extrakten hinterblieben 35 g, die in absolutem Alkohol fast völlig löslich waren.

Sie wurden in Wasser gelöst mit Kupferoxyd heiß gesättigt. Nach dem Konzentrieren fielen tiefblaue Kristalle aus. Das Filtrat hinterließ vollständig eingedunstet 48 g. Beim Auskochen mit Alkohol blieben 12 g racemisches Prolinkupfer ungelöst. Aus der alkoholischen Mutterlauge fiel beim Abkühlen noch eine kleine Menge aus und weitere 4·5 g blieben ungelöst, als wieder eingetrocknet und mit Alkohol wieder extrahiert wurde.

Aus der alkoholischen Lösung wurden nach Entfernung des Kupfers und Eindampfen 16 g Rückstand erhalten, der das aktive Prolin enthalten sollte. Es gelang seine Kristallisation nicht.

Die Einwirkung von Phenylisocyanat lieferte zunächst kleine Mengen von Diphenylharnstoff (Fp. 226 bis 228°). Die Phenylisocyanatverbindung des Prolins fiel zuerst harzig aus, wurde aber beim Erwärmen mit Salzsäure kristallinisch und völlig weiß. Es gelang nicht, den Schmelzpunkt durch Umkristallisieren über 136 bis 137° (unkorrigiert) zu erhöhen. Als Schmelzpunkt ist 143° angegeben.<sup>1</sup>

0·1537 g gaben 0·3765 g CO<sub>2</sub> und 0·0793 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub></u>	<u>Gefunden</u>
C .....	66·67	66·80
H .....	5·57	5·73

Das racemische Prolinkupfer wurde aus Wasser umkristallisiert und in schön tiefblauen Kristallen erhalten.

<sup>1</sup> Vielleicht liegt dies daran, daß infolge einer Wasserkalamität das Konzentrieren der Lösungen im Vakuum unausführbar gewesen ist.

0·6455 g bei 110° getrocknet (0·0704 g Verlust) gaben 0·1561 g Cu O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{10}H_{14}O_4N_2Cu + 2H_2O$	Gefunden
H <sub>2</sub> O .....	10·99	10·91
Cu .....	19·40	19·31

Die vereinigten Fraktionen von Rohleucin, welche bei dem Nachweis von Prolin in Alkohol zurückblieben, im ganzen 52 g, gaben aus Wasser umkristallisiert zunächst 3 g, dann eine zweite Kristallisation von 10 g, die beide in das Kupfersalz übergeführt wurden. Das aus der ersten Kristallisation gab Werte, die zwischen jenen von Leucin und Aminovaleriansäure liegen, das Kupfersalz der zweiten Kristallisation stimmte sehr annähernd für Alanin. Auch aus der Mutterlauge der zweiten Kristallisation wurde ein Kupfersalz erhalten, welches dem Alaninkupfer gleich.

Die Hauptmenge des Rohleucin's dürfte also Alanin sein. Nimmt man an, daß nur die Hälfte Alanin ist, dann würde sich für desamidierte und demnach auch für unveränderte Gelatine ein viel höherer Prozentgehalt an Alanin berechnen, als E. Fischer angegeben hat.

Fraktion 4 (100 bis 130°), wurde mit Ätzbaryt verseift.

Das ausgeschiedene pulverige Barytsalz gab mit Schwefelsäure zerlegt eine Kristallisation von 0·5 g, welche die Eigenschaften der Asparaginsäure hatte. Eine Analyse war nicht möglich, da das Präparat bei dem Umzug von Graz nach Wien in Verlust geriet. Das Filtrat des Barytsalzes roch stark nach Pilzen. Im Wasserdampfstrom ging eine kleine Menge eines basischen Körpers über, der Träger dieses Geruches ist. Schon 1 *cm*<sup>3</sup> NHCl übersäuerte das Destillat.

Als der überschüssige Baryt mit Kohlensäure entfernt und dann zum Sirup gedampft wurde, schieden sich nach längerem Stehen Kristalle aus, die vorläufig nicht untersucht wurden.

Fraktion 5. Bei Fraktion 5 allein besteht ein Unterschied in den Mengen, je nachdem unveränderte oder desamidierte Gelatine verwendet wird. Es wäre deshalb von Wichtigkeit gewesen, festzustellen, ob Phenylalanin auch aus desamidierter

Gelatine entsteht, und weiter deshalb, weil aus desamidierem Casein Tyrosin nicht abzuscheiden war. Leider ist auch dieses Präparat abhanden gekommen.

### Untersuchung des nicht ätherlöslichen Teiles.

Die von den Estern durch Ausschütteln befreite dickbreiige Masse wurde mit Salzsäure übersättigt. Es empfiehlt sich, die alkalische Masse in Salzsäure einzutragen und nicht verkehrt.

Es wurde in üblicher Weise das Chlorkalium abgetrennt, der alkoholische Extrakt nach längerem Erwärmen mit Wasser mit Phosphorwolframsäure gefällt. Hierzu waren 2500 g notwendig.

Das sofort erstarrende braune Harz wurde mit fünfprozentiger Schwefelsäure chlorfrei gewaschen und enthielt nach einer Probetrocknung 1610 g Trockensubstanz. Feucht stark abgepreßt wog es 2570 g.

Der Niederschlag wurde in Ammoniak gelöst, mit Baryt zersetzt und lieferte beim Eindampfen 87 g eines alkalisch reagierenden dicken Sirups. Er wurde in 250  $cm^3$  Weingeist von 50 % gelöst und mit einer Lösung von 180 g Pikrinsäure in 1800  $cm^3$  Alkohol versetzt. Beim Erkalten fiel ein Gemisch von Harz mit etwas Kristallen aus.

Die vom Harz abgossene Lösung wurde eingedampft, wieder in Alkohol gelöst und mit Äther gefällt. Der Ätheralkohol, abgossen und verdampft, gab reichliche Mengen des in der ersten Mitteilung schon beschriebenen charakteristischen Pikrates. Roh 27 g.

Weitere kleinere Mengen wurden durch systematisches Aufarbeiten seiner Mutterlaugen und etwa wieder 27 g dadurch erhalten, daß die erste harzige Fällung, die durch Zusatz von alkoholischer Pikrinsäure ausgefallen war, wiederholt in wenig Wasser gelöst, mit viel Alkohol ausgefällt und das in Lösung Verbliebene wieder durch Äther gefällt, der Ätheralkohol verdampft und wie oben schon erwähnt weiter verfahren wurde.

Bei diesem sehr umständlichen Verfahren wurden fast alle Fraktionen schließlich zur Kristallisation gebracht und außer dem schon erwähnten, in Wasser und Alkohol relativ leicht

löslichen kristallisierten Pikrat noch andere isoliert, die in Alkohol und Wasser wesentlich schwerer löslich sind. Die Hauptmenge von diesen nimmt zweifellos das Pikrat des Arginins ein.

Eine der in Alkoholäther unlöslichen Fraktionen wurde beim Umkristallisieren aus Wasser in schönen Kristallen erhalten.

0·1809 *g* gaben 0·2387 *g* CO<sub>2</sub> und 0·0724 *g* H<sub>2</sub>O.

0·2073 *g* gaben 45·2 *cm*<sup>3</sup> N. *t* = 19·2°, *B* = 732 *mm*.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>N<sub>7</sub>O<sub>9</sub></u>	Gefunden
C .....	35·70	35·99
H .....	4·24	4·47
N .....	24·36	24·55

Der Schmelzpunkt des Pikrates war 206°, es ist in Wasser viel leichter als in Alkohol löslich.

In kleinerer Menge wurde auch ein bisher nicht beobachtetes Pikrat erhalten, das sich durch seine hellgelbe Farbe auszeichnet. Die Untersuchung dieser zahlreichen Nebenfraktionen wurde dadurch sehr erschwert, daß ihnen Kalium und Baryumpikrat beigemischt war.

Das in größerer Menge isolierte Pikrat, von dem schon in der ersten Mitteilung die Rede war, wurde mehrfach aus Alkohol umkristallisiert, von dem es zur Lösung in der Hitze etwas mehr als die dreifache Menge braucht, in der Kälte aber recht schwer gelöst wird. Der Schmelzpunkt wurde etwas höher gefunden, als früher angegeben ist, nämlich 153 bis 155°. Analysiert wurde das einmal und das viermal aus Alkohol umkristallisierte Präparat und eine aus den alkoholischen Mutterlaugen wieder gewonnene Fraktion und hiezu im Vakuum bei 100° getrocknet.

0·2124 *g* gaben 0·2964 *g* CO<sub>2</sub> und 0·0708 *g* H<sub>2</sub>O.

0·2114 *g* gaben 0·2964 *g* CO<sub>2</sub> und 0·0698 *g* H<sub>2</sub>O.

0·2210 *g* gaben 0·3084 *g* CO<sub>2</sub> und 0·0735 *g* H<sub>2</sub>O.

0·2265 *g* gaben 31 *cm*<sup>3</sup> N, *t* = 18°, *B* = 739 *mm*.

0·2220 *g* gaben 32 *cm*<sup>3</sup> N, *t* = 19·5°, *B* = 730·5 *mm*.

In 100 Teilen:

	Gefunden		
	38·06	38·24	38·06
C .....	38·06	38·24	38·06
H .....	3·72	3·78	3·72
N .....	15·61	16·17	—

Aus diesen Zahlen berechnen sich zwanglos nur die Formeln  $C_{11}H_{14}N_4O_9$  und  $C_{12}H_{16}N_4O_{10}$ , welche sich für die Pikrate der Aminovaleriansäure und der Oxyaminocaprinsäure berechnen.

In 100 Teilen:

	Berechnet für		Mittel gefunden
	$C_{11}H_{14}N_4O_9$	$C_{12}H_{16}N_4O_9$	
C .....	38·12	38·27	38·12
H .....	4·87	4·28	3·71
N .. . . .	16·22	14·92	15·79

Die Zerlegung des Pikrates mit Schwefelsäure zeigte, daß trotz der guten Übereinstimmung der Analysen, die mit den verschiedensten Fraktionen ausgeführt worden waren, vermutlich doch ein Gemenge vorliegt.

Hiebei wurde zunächst das Pikrat (1) verwendet, welches aus dem ersten Alkoholätherextrakt isoliert war, und späterhin das Pikrat (2), welches durch weitere Aufarbeitung der alkoholschwerlöslichen Harze erhalten wurde. Letzteres zeigte in Schmelzpunkt und Löslichkeit keinerlei Abweichung und wurde deshalb nicht analysiert.

Pikrat (1). 14 g wurden in 80 g heißem Wasser gelöst, 150 cm<sup>3</sup> 1/2 normaler H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugefügt, in Eis abgekühlt und von ausgeschiedener Pikrinsäure abgesaugt. Das Ausschütteln der noch gelösten Pikrinsäure mit einer Lösung von Naphtalin in Äther, das gelegentlich empfohlen worden ist, erwies sich nicht vorteilhaft, da die schwerlösliche Pikrinsäureverbindung des Naphtalins ausfällt, die auf Zusatz von Xylol zum Äther indes in Lösung geht. Die sechsmal extrahierte wässrige Lösung wurde mit 1/2 normalem Ba(OH)<sub>2</sub> genau ausgefällt, sodann zur Kristallisation gedampft, wobei starke Dunkelfärbung, dieses Mal aber alkalische Reaktion nicht zu bemerken war.

Es wurde schon bei der früheren Untersuchung beobachtet, daß die leicht kristallisierenden Anteile ein in Wasser mäßig, in Weingeist fast nicht lösliches Kupfersalz gaben, während die nicht kristallisierenden zwar Kupferoxyd auch lösen, die hiebei entstehende amorphe Masse aber in starkem Weingeist viel leichter löslich ist.

Ein Versuch, dieses verschiedene Verhalten zur Trennung zu benutzen, mißlang. Auch bei fraktioniertem Fällen, beziehlich Lösen mit Alkohol und Äther gelang es niemals, kristallisierende Kupfersalze abzuscheiden.

Deshalb blieb nichts übrig, als die wässrige Lösung der Aminoverbindung durch partielles Eindampfen aufzuarbeiten.

Es wurde bis zur Kristallisation gedampft, dann das gleiche Volum Alkohol zugesetzt und nach einigem Stehen filtriert. Das Filtrat, weiter so behandelt, gab noch zwei weitere Kristallisationen. Die Hauptmenge blieb sirupös. Nach dem Umkristallisieren stieg der Schmelzpunkt auf  $254^{\circ}$  und nicht weiter.

Aus dem Pikrat (2) entstand in derselben Weise eine Aminoverbindung von ganz denselben Eigenschaften, aber vom Schmelzpunkt  $264^{\circ}$ .

Aminosäure Fp.  $254^{\circ}$ . Im Vakuum bei  $110^{\circ}$  getrocknet.

0·1440 g gaben 0·2430 g  $\text{CO}_2$  und 0·0926 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0·1154 g gaben  $10\cdot9\text{ cm}^3$  N,  $t = 20\cdot7^{\circ}$ ,  $B = 730\cdot5\text{ mm}$ .

In 100 Teilen:

	Berechnet für		Gefunden
	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_3$	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_3$	
C .....	45·08	48·95	46·02
H .....	8·32	8·90	7·19
N .....	10·55	9·54	10·53

Durch Kochen mit Kupferoxyd wurde sowohl aus der Säure vom Fp.  $254^{\circ}$  sowie der vom Fp.  $264^{\circ}$  das Kupfersalz bereitet, welches im heißen Wasser sehr leicht, im kalten viel schwerer, in Weingeist nicht löslich und tief dunkelblau gefärbt ist und in tafelförmigen Kristallen anschießt. Es kristallisiert wasserfrei.

0·1952 g gaben 0·2613 g  $\text{CO}_2$ , 0·0899 g  $\text{H}_2\text{O}$  und 0·0505 g  $\text{CuO}$ .

0·2461 g gaben 0·3257 g  $\text{CO}_2$ , 0·1092 g  $\text{H}_2\text{O}$  und 0·0652 g  $\text{CuO}$ .

In 100 Teilen:

	Berechnet für		Gefunden	
	$(C_5H_{10}NO_3)_2Cu$	$(C_6H_{12}NO_3)_2Cu$		
C .....	36·60	40·49	36·51	36·09
H .....	6·14	6·75	5·15	4·96
N .....	19·40	17·80	20·67	21·07

Die ermittelten Zahlen zeigen in Übereinstimmung mit denen der ersten Mitteilung, daß eine Oxyaminovaleriansäure vorliegt, während auch dieses Mal nach der Zusammensetzung des Pikrates, aus welchem jene abgeschieden worden ist, eher eine Aminovaleriansäure zu erwarten gewesen wäre.

Von der Oxyaminosäure läßt sich nicht viel mehr als etwa 15% des Gewichtes der Pikrinsäure kristallisiert abscheiden, während diese 44% Aminoverbindungen liefern sollte. Der größte Teil der Aminoverbindungen geht daher in die wässrig alkoholischen Mutterlaugen über.

Aus diesen läßt sich eine zweite Aminoverbindung abscheiden, wenn sie ganz zur Trockene gedampft mit absolutem Alkohol übergossen werden. Es bleiben dann Kristalle ungelöst, deren Mutterlauge bei gleicher Behandlung noch weitere Mengen liefert. Diese lassen sich derart umkristallisieren, daß die wässrige Lösung fast völlig verdampft und mit absolutem Alkohol vermischt wird.

Die verschiedenen Fraktionen zeigten übereinstimmend den Schmelzpunkt 217 bis 218° uncorr. und waren zum Unterschied von der Oxyaminovaleriansäure in Weingeist von 50% sehr leicht löslich. Auch sie reagierten auf Lackmus nicht.

Zwei verschiedene Fraktionen gaben bei der Analyse dieselben Zahlen. Es wurde über Schwefelsäure getrocknet.

0·1328 g gaben 0·2514 g CO<sub>2</sub> und 0·0993 g H<sub>2</sub>O.  
 0·1298 g gaben 0·2432 g CO<sub>2</sub> und 0·0893 g H<sub>2</sub>O.  
 0·1193 g gaben 12·3 cm<sup>3</sup> N, t = 18°, B = 748 mm.

In 100 Teilen:

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_5H_{11}NO_2$	$C_5H_9NO_2$		
C .....	51·23	52·13	51·63	51·10
H .....	9·46	7·87	8·36	7·69
N .....	11·99	12·20	11·93	—

Die Analysen stimmen ebenso gut auf eine Aminovaleriansäure wie auf ein Anhydrid der Oxyaminovaleriansäure, beziehlich das Diketopiperazinderivat. Gegen das letztere spricht der Umstand, daß die Verbindung ein gut kristallisierendes Kupfersalz gibt.

Nebenbei bemerkt, gab die hier erwähnte Oxyaminovaleriansäure, nachdem sie mit verdünnter Schwefelsäure anhaltend erwärmt, diese dann mit Baryt genau ausgefällt wurde, in das Kupfersalz verwandelt, nicht mehr das schön kristallisierte, sondern ein gummöses Kupfersalz. Die Aminovaleriansäure hingegen gab das gut kristallisierende Kupfersalz auch dann, nachdem sie mehrere Stunden mit Barytwasser erwärmt worden war.

Bei einem Teile dieser Untersuchung bin ich von Herrn phil. cand. V. Neustetter unterstützt worden, dem ich auch an dieser Stelle danke.

---