

Zur Kenntnis der α -Amino-*n*-Capronsäure

von

H. Kudielka.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung vom 11. März 1908.)

Vor ungefähr acht Jahren hat E. Fischer¹ durch Bromierung der Gärungscapronsäure nach dem Verfahren von Hell-Volhard-Zelinsky und Behandlung der entstandenen α -Brom-*n*-Capronsäure mit Ammoniak die α -Amino-*n*-Capronsäure dargestellt. In einer späteren Mitteilung beschreibt er auch deren Äthylester.² Es gelang ihm ferner, vereint mit Hagenbach,³ die α -Amino-*n*-Capronsäure durch Benzoylierung und fraktionierte Krystallisation des Cinchoninsalzes des Benzoylkörpers in ihre optischaktiven Komponenten zu spalten.

Über Veranlassung des Hofrates Skraup habe ich versucht, die racemische α -Amino-*n*-Capronsäure sowie ihre optisch aktiven Komponenten genauer zu charakterisieren.

Darstellung und Eigenschaften der α -Amino-*n*-Capronsäure.

Bei den ersten Versuchen wurde zur Darstellung der Aminosäure von der Gärungscapronsäure ausgegangen. Von 50 g derselben (von Kahlbaum bezogen) gingen bloß 24 g bei 201 bis 205° über. Aus dieser Fraktion wurde die bromierte Säure dargestellt, von welcher nach mehrmaligem Fraktionieren 11 g bei 12 *mm* und 136° übergangen. Diese wurden nach E. Fischer's Angabe mit bei 0° gesättigtem, wässrigem

¹ Berl. Ber., 33, 2381 (1900).

² Berl. Ber., 34, 450 (1901).

³ Berl. Ber., 34, 3764 (1901).

Ammoniak auf 100° bis 110° acht Stunden erhitzt. Die nach dem Erkalten ausgeschiedene Krystallmasse wog, aus Wasser umkrystallisiert, 1·5 g. Die Mutterlaugen, bis zur beginnenden Krystallisation eingeengt und dann mit dem 3- bis 4fachen Volumen 96% Alkohol versetzt, gaben 0·6 g Aminosäure, die abfiltrierte Lösung, mit Bleioxyd gekocht und mit Schwefelwasserstoff behandelt, endlich eine Fraktion, die nach dem Umkrystallisieren 1 g betrug, die Gesamtausbeute aus 50 g Gärungscaprone Säure daher 3·1 g Aminosäure, d. i. von 100 Teilen Gärungscaprone Säure 6 Teile Aminosäure.

0·1513 g, bei 100° getrocknet, gaben bei 22° C. und 748 B. 15 cm^3 N.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3NO_2$
N	10·9	10·6

Die Substanz schmilzt, in offener Kapillare erhitzt, bei 267° unkorrigiert (nach Landolt korrigiert 275°) (Thermometersteigen von 10° in 1 Minute), in zugeschmolzener Kapillare bei 281° unkorrigiert (290° korrigiert) (Temperaturzuwachs von 9° in 1 Minute). Zum Vergleiche wurde nun der Versuch mit synthetischer, gleichfalls von Kahlbaum bezogener *n*-Caprone Säure vorgenommen. 20 g dieser, fraktioniert, gaben 19 g vom Siedepunkt 205 bis 207°. Diese, bromiert, lieferten 13 g bromierte Säure bei 12 mm und 136°. Durch die Amidierung wurde an Aminosäure erhalten: I. direkt auskrystallisiert 3·0, II. durch die Alkoholfällung 1·0, III. über das Bleisalz 1·5, daher aus 100 Teilen synthetischer Caprone Säure 27·5 Teile Aminosäure, während die Gärungscaprone Säure nur 6% lieferte.

Eine größere Menge synthetischer *n*-Caprone Säure (Kahlbaum-Präparat), 250 g, lieferte bei der Fraktionierung 230 g vom Siedepunkte 205 bis 207°. Das Bromderivat konnte diesmal vom konstanten Siedepunkt nicht erhalten werden. Nach mehrmaliger Destillation im Vakuum wurden folgende Fraktionen bromierter Säuren erhalten:

I.	7 g bei 136°				und 13 mm
II.	110	> 136	bis 138°	>	13
III.	10	> 138	> 145	>	12
IV.	165	> 145	> 147	>	10
V.	15	höher siedende Bromsäuren			

Die Fraktion II wurde in der eben beschriebenen Weise mit Ammoniak behandelt. Die Ausbeute an Aminosäure betrug

I.....	20	g
II.....	5.5	
III.....	3	

Der Schmelzpunkt änderte sich nach mehrmaligem Umkrystallisieren nicht; derselbe hängt hauptsächlich von der Dauer des Erhitzens ab. Im offenen Röhrchen schmilzt die Substanz (Temperaturzuwachs von 10° in 40 Sekunden) bei 275° korrigiert (unkorrigiert 267°); im zugeschmolzenen, hineingetaucht bei 200° , schmilzt sie in 7 Minuten bei 300° korrigiert (290° unkorrigiert), hineingetaucht bei 210° , schmilzt sie in 6 Minuten bei 308° korrigiert (297° unkorrigiert).

I. 0.16175 g bei 100° zur Gewichtskonstanz gebrachter Substanz gaben 0.1440 g Wasser und 0.3245 g Kohlensäure.

II. 0.1473 g lieferten bei 27° C. und 748 B. 14 cm^3 N.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_2$
C	54.77	54.96
H	9.89	9.92
N	10.77	10.68

Die Fraktion IV (165 g), die bei der Bromierung erhalten wurde, gab, mit Ammoniak behandelt, von den früher erwähnten Fraktionen der Aminosäure

I.....	48	g
II.....	5	
III.....	4	

Da der Bleirückstand merklich organische Substanz zurückhält, wurde ein kleiner Teil (10 g) in Wasser aufgeschlemmt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat mit Silberoxyd entbromt. Nach dem Einengen krystallisierte 0.1 g, der ganze Bleirückstand (560 g) hält deshalb 5.6 g zurück.

Von den Fraktionen II und IV der Bromsäuren wurden demnach im ganzen 85·5 g Aminosäure erhalten, daher wurden von 100 Teilen synthetischer *n*-Capronsäure 37 Teile Aminosäure gewonnen. Da 100 g Gärungscapronsäure nur 6 Teile Aminosäure liefern, ist es trotz des geringeren Preises der Gärungssäure ökonomischer, von der synthetischen Säure auszugehen.

Die aus der Fraktion IV gewonnene Aminosäure stimmte in ihrem Schmelzpunkt mit der aus der Fraktion II hergestellten vollkommen überein.

I. 0·1675 g derselben, bei 100° getrocknet, gaben 0·1504 g Wasser und 0·3377 g Kohlensäure.

II. 0·1947 g lieferten bei 24° und 747 B. 189 cm³ N.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₆ H ₁₃ NO ₂
C	54·98	54·96
H	9·97	9·92
N	10·69	10·68

Die bei 23° gesättigte Lösung dieser Aminosäure, erhalten aus der Fraktion IV der Bromsäuren, enthielt in 59·1978 g 0·6747 g Substanz; es lösen daher 100 Teile Wasser bei 23° 1·15 Teile Aminosäure.

58·2108 g Lösung bei 23° hinterließen 0·6678 g Säure, in 100 Teilen 1·16.

Nach Hüfner¹ lösen bei 12° 100 Teile Wasser 2·08 Teile.

Kupfersalz der α -Amino-*n*-Capronsäure.

Durch Kochen der wässrigen Lösung der Aminosäure mit Kupferoxyd konnte die Kupferverbindung nicht erhalten werden. Die vom Kupferoxyd abfiltrierte farblose Flüssigkeit erwies sich frei von Kupfer. Hingegen fiel sofort beim Versetzen einer erwärmten gesättigten Lösung der Aminosäure mit einer gesättigten Lösung der äquivalenten Menge Kupferacetat das Kupfersalz der Säure aus. Es bildet lichtblaue

¹ Journ. f. pr. Chem., 1·6.

Blättchen. Das im Exsikkator über Chlorcalcium getrocknete Salz verlor bei 100° nichts an Gewicht.

A. 1 0·2051 *g* Substanz gaben 0·0504 *g* CuO.

B. 0·1936 *g* » » 0·0473 *g* »

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	A	B	(C ₆ H ₁₂ O ₂ N) ₂ Cu
Cu	19·63	19·52	19·65

Löslichkeit:

A. 0·002 *g* Kupfersalz löst sich bei 23° in 56·924 *g* Wasser, d. i. 100 Teile Wasser lösen bei 23° 0·00351 Teile Substanz.

B. 0·00195 *g* Kupfersalz löst sich bei 27° in 53·5798 *g* Wasser, d. i. in 100 Teilen 0·00363 Teile.

Da die Analyse der Säuren, aus den Fraktionen II und IV der Bromsäuren erhalten, und ihrer Kupfersalze sowie deren Löslichkeit, desgleichen auch die Schmelzpunkte vollkommen übereinstimmend sind, so müssen sie als identisch angenommen werden. Daher kann zum Zwecke der Bereitung der Aminosäure aus der synthetischen Säure von einer genaueren Fraktionierung der bromierten Säure abgesehen werden; es genügt, die Fraktion 136 bis 147° bei 12 *mm* der Amidierung zuzuführen.

Nickelsalz. Zur Herstellung von Nickelsalz wurde kobaltfreies Nickelcarbonat in die wässrige Aminosäurelösung eingetragen und gekocht. In dem farblosen Filtrat waren mit Schwefelwasserstoff nur Spuren von Nickel nachzuweisen, wohl aber läßt sich das Salz in Form einer krystallinischen Fällung erhalten, wenn man in die gesättigte Aminosäurelösung die gesättigte Lösung der äquivalenten Menge kobaltfreien Nickelacetats einträgt und erwärmt. Es bildet grünlichblaue Blättchen. Das lufttrockene Salz verlor bei 110° nichts an Gewicht.

0·1518 *g* gaben 0·0358 *g* NiO.

¹ A. Aminosäure aus der Fraktion II der Bromsäuren,

B. » » » » IV » » erhalten.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für (C ₆ H ₁₂ O ₂ N) ₂ Ni
Ni.....	18·57	18·45

Löslichkeit:

In 57·491 g Wasser lösen sich bei 27° C. 0·01075 g Nickelsalz, daher in 100 Teilen 0·02867 Teile.

Kobaltsalz. Das Kobaltsalz wurde in derselben Weise wie das Nickelsalz erhalten, nachdem der Versuch mit nickelfreiem Kobaltcarbonat auch hier versagt hatte. Es bildet rote Blättchen. Das lufttrockene Salz verlor bei 110° nichts an Gewicht.

0·202 g lieferten, bei Luftzutritt verascht und im Wasserstoffstrome reduziert, 0·0375 g Co.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für (C ₆ H ₁₂ O ₂ N) ₂ Co
Co.....	18·5	18·5

73·1105 g Wasser lösen bei 22° 0·0155 g Kobaltsalz, daher 100 Teile Wasser 0·0212 Teile.

Methylierung der α -Amino-*n*-Capronsäure.

Die Methylierung wurde in der von Kohn¹ und Schmidt bei der Aminotrimethylelessigsäure beschriebenen Weise vorgenommen. 2 g Aminosäure wurden in Wasser suspendiert, mit einigen Tropfen Kalilauge in Lösung gebracht und 3·2 g KOH und 10 g Jodmethyl hinzugegeben. Um das Gemenge homogen zu machen, wurde die nötige Menge Methylalkohol zugesetzt; als die alkalische Reaktion verschwand, wurde wieder etwas Kalilauge zugegeben. Diese Operation wurde so lange wiederholt, bis die alkalische Reaktion blieb. Die hierauf einige Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmte Lösung wurde mit Salzsäure schwach angesäuert und durch Schütteln mit Chlorsilber entjodet, vom Jodsilber abfiltriert und eingedampft. Der Rückstand wurde mit Alkohol zur Trennung von Chlorkalium extrahiert und die alkoholische Lösung eingedampft. Das Chlorhydrat des Betains wurde in Wasser auf-

¹ Monatshefte f. Chemie, Bd. XXVIII, 1055.

genommen, mit Tierkohle entfärbt, filtriert und mit Goldchlorid unter Salzsäurezusatz gefällt. Das Goldsalz fiel harzig aus. Das Umkrystallisieren aus Wasser war nicht möglich, da es, darin erhitzt, klebrig wurde und schmolz. Daher wurde es in Alkohol, in dem es sich leicht löste, aufgenommen, derselbe im Vakuum abgedunstet und das in Form gelber Blättchen zurückbleibende Salz durch Waschen mit Wasser von dem noch etwa anhaftenden Goldchlorid und der Salzsäure gereinigt. Die im Vakuum zur Gewichtskonstanz gebrachte Substanz hatte ihren Schmelzpunkt bei 142°.

I. 0·2491 g gaben 0·0737 g Wasser und 0·1944 g Kohlensäure.

II. 0·261 g lieferten 0·0999 g Gold.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{20}O_2NAnCl_4$
C	21·28	21·05
H	3·29	3·31
An	38·3	38·4

Die Versuche zur Herstellung des sauren wie neutralen weinsauren Salzes der α -Amino-*n*-Capronsäure verliefen sowohl in wässriger wie alkoholischer Lösung resultatlos. Der Rückstand der nach Digestion abgedampften Lösungen erwies sich immer als ein Gemenge, aus dem durch Alkoholextraktion die Weinsäure von der Aminosäure zu isolieren war.

Löslichkeit der optisch aktiven Komponenten der α -Amino-*n*-Capronsäure sowie der Kupfersalze derselben.

Die Trennung der α -Amino-*n*-Capronsäure in ihre optisch aktiven Komponenten wurde nach E. Fischer¹ vorgenommen.

Die Löslichkeitsbestimmung ergab:

α -Säure:

In 4·4565 Wasser lösen bei 23° 0·0776 g α -Säure, daher lösen 100 Teile Wasser 1·74 Teile α -Säure.

¹ Berl. Ber., 34, 3764.

l-Säure:

In 6·8617 *g* Wasser lösen bei 23° 0·1198 *g* *l*-Säure, daher lösen 100 Teile Wasser 1·74 Teile *l*-Säure.

Sie zeigen demnach eine etwas größere Löslichkeit wie die racemische (in 100 Teilen Wasser mit 1·15), desgleichen auch die Kupfersalze. Diese wurden aus den reinen Säuren mittels Kupferacetat hergestellt. Bei 23° lösen sich von den Kupfersalzen der

I.

α -Säure: in Wasser 65·1694 Trockensubstanz 0·0032 *g*
daher in 100: 0·00491

l-Säure: in Wasser 61·5223 Trockensubstanz 0·0024 *g*
daher in 100: 0·00391

II.

α -Säure: in Wasser 65·9887 Trockensubstanz 0·0033 *g*
daher in 100: 0·00500

l-Säure: in Wasser 60·5564 Trockensubstanz 0·0022 *g*
daher in 100: 0·00363

III.

α -Säure: in Wasser 65·9781 Trockensubstanz 0·0032 *g*
daher in 100: 0·00485

l-Säure: in Wasser 60·6498 Trockensubstanz 0·0023 *g*
daher in 100: 0·00379

Im Mittel wurden gefunden:

α	<i>l</i>
in 100: 0·00492	in 100: 0·00377

gegenüber der racemischen:

in 100: 0·00363 Teile.
