

Über Verbindungen von Aminosäuren und Ammoniak.

III. Mitteilung.

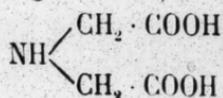
Von

Peter Bergell und Johannes Feigl.

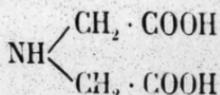
(Der Redaktion zugegangen am 18. Februar 1908.)

In einer kürzlich gegebenen Mitteilung (Diese Zeitschrift, Bd. LIV, S. 258) beschrieben wir ausführlicher die Eigenschaften von Verbindungen von Aminosäuren und Ammoniak vom Typus des Diglycinimids. Wer diese Mitteilung aufmerksam gelesen, wird erkannt haben, daß in der Aufklärung dieser Stoffe noch eine wesentliche Lücke bestand, da wir vorerst über den Gang der Aufspaltung des Diglycinimids keine völlige Rechenschaft geben konnten. Es wurde zwar genau nachgewiesen (S. 273), unter welchen Bedingungen durch alkalische Reagenzien Spaltung erfolgt, und es konnte angegeben werden, daß beim stärkeren Angriff von Alkalien zwei der drei Stickstoffatome des Moleküls in Form von Ammoniak abgespalten wurden. Bezüglich der Kohlenstoffatome konnte aber nur das negative Resultat angegeben werden, daß kein Glykokoll gebildet wird.

Nunmehr haben wir gefunden, daß eine zweibasische Säure

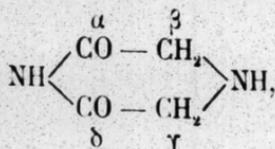


entsteht, welche in Form ihres β -Naphthalinsulfoderivates als Barytsalz und als freie Säure analysiert werden konnte. Die Verbindung

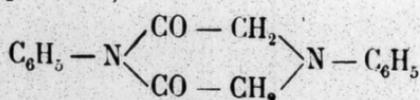


beschrieb Heintz (Annalen, Bd. CXXII, S. 257) bereits 1862 als Diglykolamidsäure. Wir identifizierten unser Derivat mit demjenigen einer nach Heintzs Vorschrift (Ann., Bd. CXXII, S. 266, und Bd. CXLV, S. 49—53) aus Monochloressigsäure mit Ammoniak dargestellten Diglykolamidsäure. Die in das Naphthalinsulfoderivat übergeführte Säure wurde durch Schmelz-

punkt und Analysenwert mit dem unsrigen verglichen.¹⁾ Das Auftreten dieser Verbindung ist nicht überraschend. Schon in der erwähnten früheren Abhandlung konnten wir auf die Tendenz der Imidverbindungen zur Bildung eines Ringes unter dem Einflusse alkalischer Reagenzien hinweisen. Der Entstehungsvorgang der Säure aus dem Diglycinimid entspricht völlig den Beobachtungen, welche wir dort an dem Chloracetyldiglycinimid machen konnten. Ein hypothetisches Zwischenprodukt



welches dem Glycinanhydrid stereoisomer wäre, durch Abstufung der Alkaliwirkung zu fassen gelang nicht; vielmehr wird das Imid schnell auf- und das Ammoniak abgespalten. Doch wissen wir durch Bischoff (Ber., Bd. XXV, S. 2954), daß beständigere Derivate dieses Piperazinkörpers, wie das Diphenyl- α - δ -diacipiperazin,



existieren.

Die Bildungsmöglichkeit des neuen Stoffes in unserem Sinne wird ferner illustriert durch die Angabe von Passavant und Erlenmeyer (Annal., Bd. CC, S. 120), daß das bei Einwirkung von Blausäure auf Aldehydammoniak auftretende Imidopropionitril durch Austritt von Ammoniak aus zwei anfänglich erzeugten Molekülen Amidopropionitril entstanden sei.

Die Existenz eines β -Naphthalinsulfoderivates bietet hier nichts Ungewöhnliches, da schon an dem Beispiel der α -Pyrrolidincarbonsäure (Prolin) von E. Fischer und Bergell²⁾ gezeigt wurde, daß ein tertiäres Wasserstoffatom mit β -Naphthalinsulfo-

¹⁾ Herrn Geheimrat Thierfelder sind wir dafür zu Dank verpflichtet, daß er uns 1 g eines Präparates aus der Sammlung des physiologischen Instituts der Universität Berlin zur Verfügung stellte, welches als Diglykolamidsäure $\text{NH} \cdot (\text{CH}_2 \cdot \text{COOH})_2$ bezeichnet war.

²⁾ Emil Fischer und Peter Bergell, Chem. Ber. 1902, Bd. XXXV, Seite 3783.

chlorid reagiert. Auch erwies Heintz, daß die Diglykolamid-säure noch basische Eigenschaften hat, wie aus der Existenz eines krystallisierten Hydrochlorates hervorgeht.

Intermediäre Reaktionen wie die angeführte erschweren natürlich das Studium der Verbindungen vom Typus des Diglycinimids wesentlich; umsomehr, als solche Zwischenreaktionen bereits durch relativ schwache Eingriffe — wässriges Alkali in der Kälte — hervorgerufen werden können.

Andererseits dürfte denjenigen synthetischen Verbindungen, welche aus Aminosäuren und Ammoniak, den Spaltprodukten der Eiweißstoffe, bestehen, ein um so größeres physiologisches Interesse zukommen, je reaktionsfähiger und labiler im obigen Sinne sich diese Stoffe erweisen.

Experimenteller Teil.

1 g salzsaures Diglycinimid wurde mit verdünnter Natron-lauge gekocht, bis kein Ammoniak mehr entweicht, was nach ungefähr halbstündigem Destillieren der Fall ist. Die aufge-fangene Ammoniakmenge entspricht fast genau zwei Molekülen. Es wird neutralisiert und nunmehr die Lösung in gewohnter Weise (Chem. Ber., Bd. XXXV, S. 3780, E. Fischer und P. Bergell, Naphthalinsulfoderivate der Aminosäuren) der Re-aktion mit β -Naphthalinsulfochlorid unterworfen. Der Reaktions-verlauf, gekennzeichnet durch den Alkaliverbrauch, entspricht den Vorgängen beim Glykokoll. Nach beendeter Schüttelreaktion wird die klare wässrige Lösung abgetrennt. Beim Ansäuern fällt ein weißer Niederschlag, der sofort fest und krystallin ist. Erhalten wurden 1,3 g Substanz. Theoretische Ausbeute 1,9 g. Die neue Verbindung löste sich in zwei Moleküle $n/1$ -NaOH und wird durch Zusatz von Salzsäure wieder gefällt. Sie ist krystallwasserfrei und schmolz im Kapillarröhrchen erhitzt zu-nächst bei 224—225° (unkorr.). In kaltem Wasser ist sie sehr schwer löslich, aus heißem Wasser und verdünntem Alkohol läßt sie sich umkrystallisieren. Der Stickstoffgehalt entsprach der Formel $C_{14}H_{13}O_6NS$ (Molekulargewicht 323,2). Zur Analyse wurde die Substanz bei 110° getrocknet.

0,2186 g Substanz gaben 8,0 ccm N (16°; 768 mm) = 4,42% N

Berechnet = 4,34% >

Die Säure wurde nunmehr durch Lösen in der gerade notwendigen Menge wässerigen Ammoniaks und Fällung mit BaCl_2 in das Barytsalz verwandelt. Dasselbe ist auch in heißem Wasser und heißem verdünnten Alkohol recht schwer löslich. Die Analyse des getrockneten krystallwasserfreien Salzes ergab befriedigende Werte.

0,2000 g Substanz gaben 0,0990 g $\text{BaSO}_4 = 29,10\%$ Ba

Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{NSBa}$ (Mol. 458,62) = 29,97% >

Zur Kontrolle wurde nochmals das Baryumsalz des β -Naphthalinsulfoglycins analysiert und die einbasische Natur dieses Stoffes erwiesen.

0,2000 g reines β -Naphthalinsulfoglycinbaryum gaben 0,0680 g BaSO_4
= 19,97% Ba

Berechnet auf $(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO})_2\text{Ba}$ (Mol. 665,78) = 20,64% Ba.

Das Baryumsalz wurde nunmehr durch Behandeln mit HCl wieder in die freie β -Naphthalinsulfodiglykolamidsäure übergeführt und diese nochmals aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt stieg auf 230° (unkorr.).

Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

0,1885 g Substanz gaben 0,3605 g CO_2 und 0,0717 g H_2O

Gefunden: C = 52,16% H = 4,25%

Berechnet: > = 51,98% > = 4,05%

Die zum Vergleich angewandte Diglykolamidsäure zeigte den von Heintz angegebenen Schmelzpunkt und Krystallform. Sie gab mit β -Naphthalinsulfochlorid einen bei $227\text{--}228^\circ$ schmelzenden Körper, der sich mit dem oben beschriebenen identisch erwies.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

0,1911 g Substanz gaben 0,3644 g CO_2 und 0,0723 g H_2O

0,2024 > > > 0,1430 > BaSO_4 nach Carius

0,1985 > > > 7,3 ccm N (17° ; 769 mm)

Gefunden: C = 52,01%, H = 4,23%, S = 9,70%,

N = 4,38%.

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{NS}$ (323,2). Berechnet: C = 51,98%, H = 4,05%, S = 9,92%,

N = 4,34%.