dieser eigenthümlichen Erscheinung nicht beilegen. Der praktische Werth der Curve aber ist sehr oft geprüft worden und jedesmal war es möglich zu bestimmen, wieviel der zu prüfenden Substanz ozonisirt wurde.

Obgleich der Maximalbetrag an Ozon 2,5 Mgrm. pro Liter Luft nur wenig übersteigt, so läßt sich doch die Ozonmenge unbegrenzt vermehren, da man den Ozonator mit der Pumpe verbinden und ohne weitere Aufsicht Tag und Nacht wirken lassen kann.

Zum Schlusse möchte ich meine Anerkennung für den Beistand meines Assistenten Dr. Edgar Everhart bei den obigen Versuchen aussprechen.

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Halle a. S.

(Eingelaufen den 12. April 1879.)

102. Ueber die Producte der Oxydation des Di- und Triacetonamins, besonders über die Amidodimethylelessigsäure, Amidodimethylpropionsäure und die Imidodimethylelessig-dimethylpropionsäure;

von *W. Heintz*.

Aus den Resultaten meiner bisherigen Untersuchungen über das Triacetonamin habe ich den Schluss gezogen, daß dasselbe vom Ammoniak so derivirt, daß nicht ein Wasserstoffatom desselben, sondern zwei gegen organische Combinationen ausgetauscht sind und daß die drei Acetonmolecule in demselben in der Weise combinirt sind, daß, indem die

Sauerstoffatome von zweien derselben in Verbindung mit je einem Wasserstoffatom des Ammoniaks und je einem Wasserstoffatom des dritten Acetonmoleculs in Form von Wasser ausgetreten sind, die damit verbunden gewesenen Kohlenstoffatome die Verkettung des Ammoniakrestes, des Imids, mit dem Rest des dritten Acetonmoleculs vermitteln.

Es blieb mir nur das eine zweifelhaft, ob nämlich die beiden Wasserstoffatome des dritten Acetonmoleculs, welche bei jenem Prozesse zur Wasserbildung dienen, einer oder den zwei Methylgruppen des letzteren entnommen werden, oder mit anderen Worten, ob die mittleren Kohlenstoffatome der zwei den Sauerstoff dabei abgebenden Acetonmolecule im Triacetonamin an ein und dasselbe oder an beide Endkohlenstoffatome des dritten Acetonmoleculs gekettet sind.

Deshalb habe ich mir die Aufgabe gestellt, zu entscheiden, ob die chemische Structur des Triacetonamins ausgedrückt wird durch die Formel I oder II :

Wenn die Acetonbasen in einer Reihe von Fällen neben ihren basischen Eigenschaften auch charakteristische Eigenschaften der Ketone wiedergeben, so darf erwartet werden, daß sie sich auch bei der Oxydation wie die Ketone verhalten, also der Popoff'schen Gesetze folgen werden. Ist dem so, so kann durch Untersuchung der Oxydationsproducte des Triacetonamins die Frage entschieden werden, ob die Formel I oder die Formel II die Structur des Triacetonamins ausdrückt. Im ersteren Falle muß Essigsäure und eine einbasische Säure entstehen, im letzteren Falle kann Essigsäure nicht entstehen

und das Oxydationsproduct muß eine zweibasische Säure sein und zwar eine zweibasische Imidsäure analoger Art, wie die von mir entdeckte Diglycolamidsäure.

Doch erscheint es von Interesse, vorher die Art und Weise kennen zu lernen, wie die einfacher constituirte Acetonebasis, das Diacetonamin, dessen Structur feststeht, durch die Oxydation verändert wird. Nach dem Popoff'schen Gesetz muß diese Basis durch Oxydation zunächst übergehen in Essigsäure und in eine Amidobuttersäure und zwar in die Amidodimethylelessigsäure :

Wird schwefelsaures Diacetonamin mit dem doppelten Gewichte übermangansauren Kali's gemischt und mit Wasser übergossen, dem eine zur Zersetzung des letzteren genügende Menge Schwefelsäure beigegeben ist, so setzt sich nach und nach aus der Lösung ein schwarzes Pulver ab, während die dunkelrothe Flüssigkeit allmählig heller wird. Aber erst nach 16 Tagen war bei meinem Versuche, zu dem nur 1 Grm. Diacetonaminsalz verwendet worden war, die Flüssigkeit vollständig entfärbt. Wird sie klar filtrirt und der Destillation unterworfen, so resultirt ein saures Destillat, in dem nach der Neutralisation nur eine sehr kleine Menge Ameisensäure mittelst Quecksilberchlorid nachgewiesen werden kann. Dagegen ist es reich an Essigsäure. Das daraus dargestellte Silbersalz enthielt 64,78 pC. Silber.

0,1181 Grm. hinterließen geglüht 0,0765 Silber.

Wird der Destillationsrückstand mit kohlenisaurem Kali übersättigt und verdunstet, so verbreitet sich der Geruch nach Ammoniak und Mesityloxyd, offenbar von der Oxydation entgangenem Diacetonamin herkommend.

Wird die Lösung zur Trockne gebracht und der Rückstand mit Alkohol extrahirt, die Alkohollösung wieder verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure neutralisirt, so löst Alkohol aus der nochmals zur Trockne gebrachten Substanz einen Körper auf, der mit Kupferoxyd und Wasser gekocht eine tiefblaue Lösung giebt, die beim Verdunsten blaue blätterige Krystalle absetzt.

Ganz ähnlich verhält sich das schwefelsaure Diacetonamin bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure in der Kochhitze. Beim Kochen von 1 Th. desselben mit 1,8 Th. chromsauren Kali's (welche Menge gerade genügt, um das Diacetonamin in Essigsäure und Amidodimethylelessigsäure überzuführen), 3 Th. Schwefelsäure und circa 10 Th. Wasser geht eine saure Flüssigkeit über, während der Inhalt des Kochgefäßes allmählig eine dunkelgrüne Farbe annimmt. Das Destillat enthält Ameisensäure, aber namentlich reichlich Essigsäure. Auch das bei diesem Versuch, der nur mit 1 Grm. des Diacetonamins angestellt wurde, resultirende essigsäure Silber habe ich analysirt. Ich *) fand darin 64,57 pC. Silber.

Bei der weiteren Untersuchung zeigte sich die von der Destillation rückständige Lösung ebenfalls fähig, Kupferoxyd mit tiefblauer Farbe aufzulösen. Hier machte ich aber die Beobachtung, daß zwei Substanzen aus dem Diacetonamin durch Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure entstehen, welche beide Kupferoxyd mit tiefblauer Farbe auflösen, wovon aber die eine in Alkohol leicht, die andere nicht oder wenigstens sehr schwer löslich ist.

In Folge dieser Beobachtung und der zweiten, die ich später machte, — daß, wenn die Quantität der zur Zersetzung des chromsauren Kali's angewendeten Schwefelsäure die äquivalente Menge nicht bedeutend übersteigt und das Mengen-

*) 0,1338 Grm. gaben 0,0864 Silber.

verhältniß zwischen jenem Salz und dem zu oxydirenden schwefelsauren Diacetonamin 1,8 : 1 beträgt, nicht alle Chromsäure reducirt wird, selbst wenn dann später noch mehr Schwefelsäure hinzugefügt wird, — ergibt sich als beste Methode zur Untersuchung der Oxydationsproducte des Diacetonamins die folgende.

Das Material dazu ist das saure oxalsaure Diacetonamin, das aber zuvor zweckmäfsig in das neutrale schwefelsaure Salz umgewandelt wird.

100 Th. reinen kohlensauren Kalks werden in Essigsäure aufgelöst und zu dieser Lösung 200 Th. wasserhaltigen schwefelsauren Kalks, endlich die Lösung von 446 Th. reiner Krystalle von saurem oxalsauren Diacetonamin hinzugefügt. Nach anhaltendem Erhitzen der Mischung wird filtrirt, im Wasserbade möglichst concentrirt und der syrupartige Rückstand in kochendem Alkohol aufgelöst. Beim Erkalten scheidet sich dann ein Theil des schwefelsauren Diacetonamins in kleinen Krystallen ab. Die davon getrennte Mutterlauge wird von Neuem auf ein kleines Volumen gebracht und der wieder dickflüssige Rückstand nochmals in kochendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten scheidet sich eine neue Portion des schwefelsauren Salzes ab. Mit der Mutterlauge wird dieselbe Operation so oft wiederholt, als sich noch schwefelsaures Diacetonamin abscheiden läfst.

30 Grm. dieses Salzes werden mit 54 Grm. sauren chromsauren Kalis in zweihundert CC. Wasser heifs gelöst und zu der Mischung ein Gemisch von 90 bis 100 Grm. Schwefelsäure mit 100 CC. Wasser hinzugefügt. Die Mischung wird unter häufigem Ersatz des verdunstenden Wassers so lange destillirt, bis das Destillat nicht mehr sauer reagirt.

Hat man nicht zu wenig des schwefelsauren Salzes in Arbeit genommen, so bemerkt man in dem Condensationsrohr des Liebig'schen Kühlers den Absatz einer kleinen Menge

eines weissen amorphen Körpers, der zum Theil auch in die abdestillirte Flüssigkeit hinüber gespült wird und sich abfiltriren läßt. Die Menge desselben war indessen bei meinem Versuche so gering (nur einige Milligramm betragend), daß eine weitere Untersuchung unmöglich war. Ich habe indeß nicht Ursache zu zweifeln, daß in demselben Dioxymethylen vorlag; denn ich fand es nicht deutlich krystallinisch, geschmacklos und fast geruchlos, in der Wärme scharf riechend und es verflüchtigte sich schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam.

Wird das Destillat mit kohlensaurem Natron genau gesättigt und die Lösung verdunstet, so bleibt ein weisses Salz zurück, welches aus ameisensaurem und essigsäurem Natron besteht.

Die Ameisensäure kann darin leicht durch Quecksilberchlorid nachgewiesen werden, die Essigsäure durch salpetersaures Silber. Das essigsäure Silber habe ich analysirt *) und darin 64,80 pC. Silber gefunden.

Zur Entfernung des Chromoxyds aus dem Destillationsrückstand neutralisirt man ihn nahezu mit Baryhydrat, setzt kohlensaures Kali in genügendem Ueberschuß hinzu und kocht einige Zeit. Hierbei entwickelt sich immer noch etwas Ammoniak- und Mesityloxydgeruch, ein Beweis, daß nicht die ganze Menge des Diacetonamins oxydirt worden ist. Dann wird der Niederschlag durch Filtration getrennt und ausgewaschen. Das Filtrat wird mit Schwefelsäure genau neutralisirt, verdunstet und das darin enthaltene schwefelsäure Kali möglichst durch Krystallisation und Abwaschen mit kaltem Wasser getrennt.

Die so nach und nach gesammelten Mengen von schwefelsaurem Kali müssen noch auf organische Substanz untersucht werden. Es geschieht dies am besten so, daß man eine Probe desselben pulvert, trocknet und in einem Probirgläschen er-

*) 0,2577 Grm. hinterliessen geglüht 0,1670 Silber.

hitzt. So lange hierbei Sublimation eines farblosen, nadel-förmigen, krystallinischen Körpers nicht beobachtet wird, kann das schwefelsaure Kali verworfen werden. Das ein solches Sublimat liefernde muß aufbewahrt werden.

Die letzten Mutterlaugen werden endlich im Wasserbade zur Trockne gebracht und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen, der den größten Theil der organischen Substanz löst, einen geringen Antheil derselben nebst dem noch vorhandenen schwefelsauren Kali ungelöst läßt. Letzteres wird mit absolutem Alkohol vollkommen ausgewaschen.

Sämmtliche noch organische Substanzen enthaltenden Antheile des schwefelsauren Kalis werden mit etwa zwei Dritteln ihres Gewichtes concentrirter Schwefelsäure, die vorher mit wenig Wasser versetzt und wieder erkaltet ist, vermischt, in der Wärme gelöst und durch Verdunsten im Wasserbade vom Wasser möglichst befreit. Nach dem Erkalten wird absoluter Alkohol hinzugefügt und das dadurch abgeschiedene schwefelsaure Kali durch Filtration getrennt. Nach Zusatz von Wasser wird das Filtrat nochmals verdunstet und der Rückstand noch einmal auf ganz gleiche Weise von einem kleinen Rest von schwefelsaurem Kali befreit.

Die davon abfiltrirte Alkohollösung, welche die schwefelsaure Verbindung der organischen Substanz enthält, wird durch Kochen mit Wasser vom Alkohol befreit und mit Barythydrat genau neutralisirt. Die nun filtrirte Flüssigkeit hinterläßt beim Verdunsten einen in kleinen tafelförmigen oder blätterigen Krystallen anschießenden Körper, der indessen noch mit schwefelsaurem Kali verunreinigt ist. Um ihn zu reinigen kann er aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden. Ich habe es jedoch vorgezogen, die in Wasser schwerer lösliche und leichter durch Umkrystallisiren zu reinigende Kupferverbindung darzustellen und zu analysiren, weil die Menge der mir zu Gebote stehenden noch unreinen Substanz, obgleich ich im Ganzen

über 50 Grm. des schwefelsauren Diacetonamins oxydirt habe, nur etwa 1 Grm. betrug und durch Bestimmung des Kupfers in der Kupferverbindung noch ein weiteres Fundament für die Feststellung des Moleculargewichts der Säure geboten war.

Zur Darstellung derselben, wie überhaupt aller Kupferverbindungen von Amidosäuren aus der freien Säure, ist das geglühte Kupferoxyd nicht brauchbar. Es ist aber auch nicht zweckmäßig, sich dazu des durch Alkali kochend gefällten schwarzen Kupferoxydhydrats zu bedienen, weil es nicht oder kaum möglich ist, die Säure damit ganz zu sättigen. Am zweckmäßigsten verfährt man auf die Weise, daß man eine genügende Menge Barythydratlösung mit so viel schwefelsaurer Kupferlösung versetzt, daß die Mischung eben die alkalische Reaction verloren hat und daß man nun die Lösung der Amidosäure hinzufügt. Man erwärmt dann längere Zeit im Wasserbade und kocht schließlic. Färbt sich der Niederschlag dabei grau, so ist genügend Kupferoxyd vorhanden und die Säure mit Kupferoxyd gesättigt. Man filtrirt beifs ab, wäscht aus und dampft die schön blaue Lösung zur Krystallisation ein.

Die so aus der mir vorliegenden Substanz dargestellte und durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigte Kupferverbindung, welche sich als frei von Krystallwasser erwiesen hatte, hat mir bei der Analyse folgende Resultate geliefert.

- I. 0,2446 Grm. lieferten 0,3235 Kohlensäure, 0,1353 Wasser und 0,0728 Kupferoxyd.
- II. 0,2192 Grm. gaben 0,2877 Kohlensäure, 0,1179 Wasser und 0,0652 Kupferoxyd.
- III. 0,2017 Grm. gaben 0,1457 Platin.

	Berechnet für $C_8H_{16}N_2O_4Cu$	Gefunden			Mittel
		I.	II.	III.	
Kohlenstoff	35,90	36,07	35,79	—	35,93
Wasserstoff	5,98	6,14	5,98	—	6,06
Stickstoff	10,47	—	—	10,26	10,26
Sauerstoff	23,94	—	—	—	24,00
Kupfer	23,71	23,76	23,74	—	23,75
	100.				100.

Für diese Verbindung ergibt sich hiernach die Formel $C_8H_{16}CuN_2O_4$ und die Zusammensetzung der freien Säure kann durch die Formel $C_4H_9NO_2$ ausgedrückt werden, welche die der *Amidobuttersäure* ist. Es ist dies dieselbe Substanz, welche ich *) schon einmal als Zersetzungsproduct des Diacetonamins und zwar bei Einwirkung der Blausäure auf das salzsaure Salz desselben beobachtet habe. Auch damals hatte ich nur das Kupfersalz derselben analysiren können.

Die Kupferverbindung bildet tief violette Krystallblätter, die in Wasser nicht besonders leicht, in Alkohol aber nur sehr wenig löslich sind. Die kochend concentrirte wässrige Lösung ist äußerst intensiv blau gefärbt und selbst auch die kalt concentrirte Lösung besitzt intensiv blaue Farbe. Zerrieben liefern die Krystalle ein schön veilchenblaues Pulver. Werden sie erhitzt, so erzeugt sich ein weißes krystallinisches Sublimat, das kaum die freie Säure sein kann, weil die Verbindung dazu zu wenig Wasserstoff enthält. Leider stand mir zu wenig Substanz zu Gebote, als daß ich die Natur desselben hätte ermitteln können.

Die freie Säure bildet, wie schon oben erwähnt, farblose, glasglänzende, süß schmeckende, tafelförmige oder blätterige Krystalle. Erstere erscheinen als rhombische Tafeln. Die Winkel der Rhombenflächen betragen etwas über 80° und etwas unter 100° (mittelst des Mikrogoniometers gemessen). In Wasser sind sie ziemlich leicht, in Alkohol aber nicht oder doch nur sehr wenig löslich. Die wässrige Lösung erscheint vollkommen neutral. Beim Erhitzen liefert die Substanz ein weißes Sublimat, das theilweise wenigstens krystallinisch ist und wahrscheinlich aus der unveränderten Säure besteht. Wenigstens habe ich dabei Bildung von Wasser oder einem

*) Diese Annalen 192, 343.

sonstigen anderen Körper nicht beobachten können. Zur weiteren Untersuchung mangelte mir bis jetzt das Material.

Die Alkohollösungen, welche von dem Gemisch von schwefelsaurem Kali und der oben beschriebenen Amidobuttersäure abfiltrirt sind, enthalten, wie schon gesagt, die Hauptmasse der durch Oxydation aus dem Diacetonamin entstandenen organischen Substanz. Um diese daraus rein abzuscheiden, wird die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, durch Abdampfen vom Alkohol befreit und nun wie oben beschrieben mit der durch Fällung von Baryhydratlösung mittelst der äquivalenten Menge schwefelsauren Kupfers erhaltenen Mischung versetzt. Die nach längerer Digestion und Kochen abfiltrirte tiefblaue Flüssigkeit wird zur Krystallisation verdunstet und so viel als möglich von dem krystallisirbaren Kupfersalz abgeschieden.

Die davon getrennte Mutterlauge hinterläßt beim Verdunsten eine nicht bedeutende Menge eines tiefblauen Syrups, der im Wasserbade zu einer pulverisirbaren Substanz eintrocknet. Dieses Pulver hinterläßt, wenn mit absolutem Alkohol ausgekocht, noch eine kleine Menge des weiter oben beschriebenen amidobuttersauren Kupfers, während die davon getrennte Alkohollösung warm mit etwas Aether versetzt, eine geringe Quantität eines mehr grünlichblauen extractähnlichen Niederschlags liefert und beim Erkalten noch einige blaue Krystalle von Kupfersalz ausscheidet. Dieses Kupfersalz kann durch Umkrystallisiren leicht vollkommen rein erhalten werden.

Die Analysen führten zu folgenden Zahlen :

- I. 0,2076 Grm. verloren bei 110° C. 0,0227 Wasser und hinterließen geglüht 0,0498 Kupferoxyd.
- II. 0,2606 Grm. verloren bei 145° C. 0,0282 Wasser.
- III. 0,3200 Grm. verloren bei 145° C. 0,0345 Wasser.
- IV. 0,2186 Grm. der wasserfreien Substanz hinterließen geglüht 0,0592 Kupferoxyd.
- V. 0,3098 Grm. verloren bei 145° C. 0,0334 Wasser und hinterließen geglüht 0,0742 Kupferoxyd.

VI. 0,3152 Grm. verloren bei 145° C. 0,0346 Wasser.

VII. 0,2128 Grm. der wasserfreien Substanz gaben 0,3169 Kohlensäure, 0,1326 Wasser und 0,0572 Kupferoxyd.

VIII. 0,2231 Grm. derselben lieferten 0,3324 Kohlensäure und 0,1364 Wasser.

IX. 0,2848 Grm. verloren bei 145° C. 0,0305 Wasser.

X. 0,2725 Grm. gaben 0,1786 Platin.

Aus den Analysen I, II, III, V, VI, IX ergibt sich im Mittel ein Gehalt von 10,84 pC. Krystallwasser, aus den Analysen I, IV, V, VII im Mittel ein Gehalt des wasserfreien Salzes von 21,50 pC. Kupfer. Die Analysen VII, VIII, IX aber führen zu folgenden Resultaten, in welche die oben erwähnte Mittelzahl für den Kupfergehalt aufgenommen ist.

	Berechnet für $C_{10}H_{20}N_2O_4Cu$	Gefunden			Mittel
		VII.	VIII.	X.	
Kohlenstoff	40,62	40,61	40,63	—	40,62
Wasserstoff	6,77	6,92	6,80	—	6,86
Stickstoff	9,48	—	—	9,21	9,21
Sauerstoff	21,67	—	—	—	21,81
Kupfer	21,46	—	—	—	21,50
	100.				100.

Hiernach ist die Formel für diesen Körper $C_{10}H_{20}N_2O_4Cu$ und die der wasserhaltigen Substanz $C_{10}H_{20}N_2O_4Cu + 2H_2O$, welche 10,86 pC. Wasser verlangt, während im Mittel 10,84 pC. gefunden sind. Die Formel für die Amidosäure selbst muß also sein $C_5H_{11}NO_2$. Sie besitzt die Zusammensetzung einer *Amidovaleriansäure*.

Die Eigenschaften der analysirten Substanz sind folgende. In Wasser löst sich dieselbe in der Wärme etwas mehr als in der Kälte, beide Lösungen aber sind tiefblau gefärbt. Durch Kalihydrat wird daraus der gesammte Kupfergehalt niedergeschlagen. Auch in Alkohol sind die Krystalle löslich. Selbst kalter absoluter Alkohol färbt sich, wenn er damit geschüttelt wird, tiefblau. In Aether lösen sie sich nicht. Die Krystalle, welche sich aus der heifs concentrirten wässerigen Lösung beim Erkalten ausscheiden, sind meist nur klein. Durch frei-

willige Verdunstung der Lösung entstehen aber auch gröfsere Krystalle von 2 bis 3 MM. Länge, die mefsbar sind.

Herr Dr. Lüdeke, welcher die Freundlichkeit gehabt hat, dieselben einer sorgfältigen krystallographischen Untersuchung zu unterwerfen, theilt mir darüber Folgendes mit :

Die krystallographischen Constanten des amidodimethylpropionsauren Kupfers.

Die schönen glas- bis diamantglänzenden blauen Krystalle dieser Verbindung gehören dem monoklinen Krystallsystem an. Der Berechnung wurden zu Grunde gelegt :

$$\left. \begin{array}{l} (00\bar{1}) : (100) \\ c : a \end{array} \right\} = 93^{\circ}24', \quad \left. \begin{array}{l} (111) : (\bar{1}\bar{1}1) \\ d : a \end{array} \right\} = 67^{\circ}58',$$

$$\left. \begin{array}{l} (001) : (111) \\ c : d \end{array} \right\} = 103^{\circ}20'.$$

Aus diesen Daten folgt unmittelbar die Axenschiefe β (Neigung der Verticalaxe c zur Brachydiagonale a) gleich $93^{\circ}24'$ und X' , der Winkel der Pyramide $\text{---}P$ gleich $33^{\circ}57'$, endlich Z' der Mittelkantenwinkel der Pyramide $\text{---}P$ gleich $76^{\circ}40'$.

Das Verhältniss der Brachyaxe a zur Makroaxe b zur Verticalaxe c kann aus diesen Daten gefunden werden $= a : b : c = 1,3607 : 1 : 3,1857$.

Ferner ist Y' , der Winkel der Pyramide $\text{---}P$, welchen die Fläche d mit dem Makropinakoid bildet, gleich $60^{\circ}24'$. Die Winkel der Pyramide P finden sich wie folgt : der makrodiagonale Polkantenwinkel $2X = 70^{\circ}30,6'$, der brachydiagonale Polkantenwinkel $Y = 58^{\circ}51,2'$, endlich der Mittelkantenwinkel $Z = 73^{\circ}19,6'$.

Winkeltabelle :

Krystallsystem monoklin,

$$\beta = 93^{\circ}24',$$

$$a : b : c = 1,3607 : 1 : 3,1857,$$

$$\mu' = 27^{\circ}47,4', \rho = 17^{\circ}25,6', \sigma = 31^{\circ}30,9'.$$

Berechnet

Gemessen

$\text{---}P$	—	X	$33^{\circ}57'$
Y'	$60^{\circ}24'$		—
	—	Z'	$76^{\circ}40'$
$P, 2X$	$70^{\circ}30,6'$		—

	Berechnet	Gemessen
Y	58°51,8'	—
Y + Y'	119°15,2' { 119°15,4' am Krystall 3 119°14,8' " " 2	—
Z	78°19,5'	—
Z + Z'	149°59,6' { (111) : (111) 149°50' am Krystall 1	—
	Combinationskanten aus vorstehenden berechnet	Gemessen
Y'	(100) : (111) 119°36'	119°30,6' am Krystall 3
Z	(001) : (111) 106°40,4'	106°47,4' " " 1.

Ueber die Bezeichnung μ' u. s. w. ist Klein's Einleitung in die Krystallberechnung nachzulesen S. 227 und folgende.

Neben der Basis OP (001) c, dem Makropinakoid $\infty P \infty$ (100) a sind die Flächen der positiven Pyramide +P und die der negativen -P entwickelt, endlich aber findet sich auch ein Makrodoma $\frac{5}{2}$ 'P' ∞ (502) h an den Krystallen vor. Die Spaltbarkeit ist sehr vollkommen parallel OP (c); die Härte ist unter der des Talks. Die optischen Elasticitätsaxen liegen parallel und senkrecht zur Symmetrieebene, wenn man durch die Basis der Blättchen blickt.

Um die freie Säure darzustellen löst man die reine Kupferverbindung in Wasser auf und zersetzt die Lösung mit Schwefelwasserstoffgas. Gewöhnlich befindet sich das gebildete Schwefelkupfer in dem Zustande so feiner Vertheilung, daß es durch das Filtrum hindurch läuft. Um es in Flocken abzuscheiden und also durch Filtration trennbar zu machen muß dann etwas Schwefelsäure hinzugesetzt werden. Aus dem Filtrat kann diese durch Neutralisation mit Barytwasser leicht wieder entfernt werden.

Die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit hinterläßt beim Verdunsten im Wasserbade einen farblosen Syrup, der schliesslich in Krystalle übergeht, die aber in Wasser so leicht löslich sind, daß sie mit Hilfe dieses Lösungsmittels nicht gut umkrystallisirt werden können.

Bringt man die Substanz im Wasserbade zur staubigen Trockne, so löst sich der Rückstand in absolutem Alkohol (100 pC.) selbst beim Kochen nur schwierig auf und die nach

sehr anhaltendem Kochen gesättigte filtrirte Lösung setzt beim Erkalten nichts ab. Ueberschichtet man sie nun mit absolutem Aether, so trübt sich die Grenzfläche beider Flüssigkeiten und nach einiger Zeit scheiden sich kugelige Aggregate sehr feiner weißer mikroskopischer Nadelchen in nicht sehr großer Menge aus. Diese Nadeln sind wasserfrei. Werden sie mit absolutem Alkohol gewaschen, gepreßt und an der Luft getrocknet, so verlieren sie bei 105° C. nur unbedeutend an Gewicht. 0,2972 Grm. gaben dabei nur 0,0013 Wasser ab.

Wird dagegen die Säure mit Alkohol gekocht, der etwas Wasser enthält, so löst sie sich in reichlicher Menge. Meist bleibt die Lösung beim Erkalten ebenfalls klar.

Wird sie aber nun mit Aether überschichtet, so sind zwar anfänglich die Erscheinungen dieselben, wie bei Anwendung von absolutem Alkohol. Hier aber scheiden sich nach und nach ziemlich große, wasserklare Krystalle aus, die mit absolutem Alkohol abgespült und zwischen Fließpapier gepreßt die reine wasserhaltige Amidovaleriansäure darstellen.

Die Analysen dieser Krystalle führten zu den folgenden Zahlen :

- I. 0,3084 Grm. verloren bei 105° C. 0,0409 Wasser.
- II. 0,2457 Grm. der wasserfreien Substanz gaben 0,4603 Kohlensäure und 0,2102 Wasser.
- III. 0,4617 Grm. verloren bei 105° C. 0,0617 Wasser.
- IV. 0,2274 Grm. der entwässerten Krystalle gaben 0,1904 Platin.

Es ergibt sich demnach folgende Zusammensetzung der wasserfreien Verbindung :

	Berechnet für $C_8H_{11}NO_2$	Gefunden
Kohlenstoff	51,28	51,10
Wasserstoff	9,40	9,51
Stickstoff	11,97	11,90
Sauerstoff	27,35	27,49
	<hr/> 100.	<hr/> 100.

Die wasserhaltige Substanz ist aber nach der Formel $C_6H_{11}NO_2 + H_2O$ zusammengesetzt, welche 13,33 pC. Wasser erfordert, während im Mittel 13,31 pC. gefunden worden sind.

Die Resultate dieser Analysen stimmen so vollkommen zu denen, welche bei der Analyse des Kupfersalzes gewonnen sind, daß die Zusammensetzung der Säure durch obige wenige Bestimmungen genügend gesichert erscheint, und daß die Verbindung eine *Amidovaleriansäure* ist, geht aus ihren Eigenschaften mit Sicherheit hervor.

Die wasserhaltige Säure bildet farblose, durchsichtige, glasglänzende Krystalle, deren Gestalt sich wegen mangelhafter Ausbildung derselben bisher nicht hat feststellen lassen.

Die Lösung derselben in Wasser reagirt vollkommen neutral. Dieses Lösungsmittel nimmt sehr viel davon auf, so daß erst die warme syrupdicke Lösung beim Erkalten Krystalle absetzt. Absoluter Alkohol nimmt davon nur wenig auf. Dagegen löst sie ein nur wenig Wasser enthaltender Alkohol schon in reichlicher Menge. In Aether ist sie nicht löslich.

Die entwässerten Krystalle können bis 180° C. erhitzt werden, ohne zu schmelzen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 217° C. Aber bei 180° sublimiren sie schon langsam in Form feiner aber kurzer Nadeln. Steigert man die Temperatur bis über den Schmelzpunkt, so verflüchtigt sich die Substanz schneller unter Bildung von Wasser, Ammoniak und einer schon bei 63 bis 64° C. schmelzbaren, durch den Geruch an Buttersäure und Valeriansäure erinnernden Substanz, die erst allmählig beim Erkalten erstarrt. Sie bildet dabei scheinbar lange Nadeln, die sich aber unter dem Mikroskop als aus lauter kleinen, kurzen, in regelmäßiger Weise an einander gereihten Prismen bestehend darstellen. Die Natur dieses Körpers habe ich wegen Mangel an Material bis jetzt noch nicht ausmitteln können.

Amidodimethylpropionsaures Silber entsteht, wenn man die wässrige Lösung der freien Säure mit Silberoxyd kocht. Die beim Erkalten der heißen concentrirten Lösung sich abscheidenden Krystalle sind körnig und erscheinen unter der Loupe oder dem Mikroskop als farblose, kurze, rhombische Prismen mit Abstumpfung des einen (wie es scheint des stumpfen) Prismenkantenpaares und mit auf die Prismenflächen aufgesetzter vierflächiger Zuspitzung. Nach dem Trocknen besitzen sie sehr lebhaften Glanz. In Wasser sind sie ziemlich schwer löslich und ertheilen demselben stark alkalische Reaction. Durch Verdunsten der von den Krystallen getrennten Mutterlauge im Vacuum über Schwefelsäure gelingt es, noch mehr dieser Krystalle abzuscheiden.

Zur Feststellung der Zusammensetzung dieser Substanz genügte, da sie kein Wasser enthält und die Zusammensetzung der darin enthaltenen Säure bekannt ist, eine Silberbestimmung.

0,2089 Grm. hinterließen gegläht 0,1009 Silber. Die Formel $C_6H_{10}AgNO_2$ verlangt 48,21 pC. Silber. Gefunden sind 48,30 pC.

Salpetersaures amidodimethylpropionsaures Silber. — Eine ganz andere Verbindung entsteht, wenn man zu der concentrirten wässrigen Lösung der Säure zuerst salpetersaures Silber, dann einige Tropfen Ammoniak hinzufügt. Ist die Lösung concentrirt, so gesteht die ganze Flüssigkeit zu einem Brei von sehr zarten mikroskopischen Nadeln, die zur Reinigung scharf abgepresst und aus der heißen wässrigen Lösung umkrystallisirt werden können. Sie lösen sich nämlich in heißem Wasser leicht, in kaltem weit weniger auf. Beim Erkalten der heißen concentrirten Lösung scheidet sich die Verbindung in sehr langen aber äußerst feinen Nadeln, die die ganze Flüssigkeit gestehen machen, aus. Meist bilden sich mehrere Krystallisationscentra, von denen aus die Nadeln strahlenförmig sich ausbreiten. In der Verbindung ist, auch wenn sie mehr-

Heintz, Oxydation des Di- und Triacetonamins,

fach umkrystallisirt ist, stets noch Salpetersäure in reichlicher Menge durch die gewöhnlichen Reagentien nachweisbar.

Die Verbindung enthält eine kleine Menge Wasser.

0,1789 Grm. verloren bei 100° C. 0,0040 Wasser.

0,2204 " " " " 0,0051 "

0,3289 " " " " 0,0076 "

Der Wassergehalt beträgt hiernach im Mittel 2,29 pC.

0,1749 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz hinterliessen beim Erhitzen, wobei sich ein eigener, an Buttersäure und Valeriansäure erinnernder Geruch verbreitete, 0,0917 Grm. Silber.

0,2148 Grm. der trockenen Substanz hinterliessen 0,1127 Silber.

0,2821 Grm. derselben lieferten 0,1994 Kohlensäure, 0,0872 Wasser und 0,1480 Silber.

Die drei Silberbestimmungen ergaben 52,43, 52,47 und 52,46, im Mittel 52,45 pC.

Hiernach ist die Zusammensetzung der Substanz die folgende :

	Berechnet für $C_{10}H_{20}N_3O_7Ag_3$	Gefunden
Kohlenstoff	19,42	19,28
Wasserstoff	3,24	3,43
Stickstoff	6,80	—
Sauerstoff	18,12	—
Silber	52,42	52,45
	<hr/> 100.	

Der Wassergehalt derselben beträgt 2,27 pC. Einem Gehalte von einem Molecule Wasser würden 2,83 pC. entsprechen.

Dieser Körper ist hiernach eine Verbindung von zwei Moleculen amidodimethylpropionsaurem Silber mit einem Molecul salpetersaurem Silber und einem Molecul Wasser, welches letztere bei 100° C. entweicht.

Salzsaure Amidodimethylpropionsäure. — Wird die Säure in überschüssiger Salzsäure gelöst und im Wasserbade unter Zusatz von Wasser mehrfach zur Trockne verdunstet, so bleibt ein amorpher Rückstand, der in absolutem Alkohol leicht löslich ist und aus dieser Lösung durch absoluten Aether nur schwierig ausgefällt wird. Zunächst trübt sich dadurch

die Flüssigkeit, setzt aber dann sehr feine, ziemlich lange, farblose Nadeln in Menge ab, die mit Aetheralkohol gewaschen werden können.

Die so gewonnene Verbindung enthält Wasser, das schon über Schwefelsäure allmählig, leicht bei 100° C. entweicht. Sie ist aber nicht rein. Denn die bei 100° C. getrocknete Substanz enthält bedeutend weniger Chlor, als der Formel $C_5H_{12}NO_2Cl$ entspricht.

Bei zwei Versuchen wurde in der wasserfreien Substanz gefunden 21,61 und 21,79 pC. Chlor *).

Der Gedanke, es möchte beim mehrfachen Verdunsten der salzsauren Verbindung mit Wasser die Säure selbst die damit verbundene Salzsäure in kleiner Menge austreiben, wie etwa Milchsäure aus dem Chlornatrium eine kleine Menge Salzsäure abscheiden kann, führte zu der Methode der Darstellung der Substanz in reinem Zustande. Löst man die Amidodimethylpropionsäure in alkoholischer Salzsäure auf und fügt dann absoluten Aether hinzu, so sind die Erscheinungen dieselben, wie oben beschrieben. Die erhaltenen Krystalle sind aber, wenn sie mit Aetheralkohol gewaschen und an der Luft getrocknet werden, vollkommen rein.

0,4266 Grm. verloren über Schwefelsäure, endlich bei 100° C. getrocknet 0,0455 Wasser.

0,2399 Grm. gaben in gleicher Weise getrocknet 0,0263 Wasser und 0,1987 Chlorsilber.

Die Formel $C_5H_{12}NO_2Cl + H_2O$ verlangt 10,50 pC. Wasser und 20,70 pC. Chlor. Gefunden sind 10,62 und 10,96 pC. Wasser und 20,48 pC. Chlor.

Die salzsaure Amidodimethylpropionsäure bildet zarte, farblose, seideglänzende, sauer reagirende Nadeln, die an trockener Luft verwittern, in Wasser und Alkohol äußerst

*) 0,1876 Grm. hatten ergeben 0,1640 Chlorsilber.

0,1955 " " " 0,1723 "

leicht löslich sind, in Aether aber sich nicht lösen. Beim Erhitzen auf 100° C. verliert sie das Wasser. Wird sie dann stark erhitzt, so schmilzt sie etwa bei 120° C., kommt dann bald ins Kochen und es destillirt eine Flüssigkeit ab, deren Geruch an den der Butter- oder Valeriansäure erinnert. Ausserdem sublimirt eine weisse feste Substanz. Es bleibt aber endlich noch ein weisser fester Rückstand, der noch etwas höherer Temperatur bedarf, um sich zu verflüchtigen. Schliesslich aber bleibt eine kleine Menge einer kohligen Substanz zurück. Das feste Sublimat besteht zumeist aus Salmiak. Chlor und Ammoniak ist darin leicht nachzuweisen und es wird dadurch wahrscheinlich, dass das flüssige Destillat im Wesentlichen aus einer Isomeren der Angelicasäure besteht.

Salpetersaure Amidodimethylpropionsäure. — In Salpetersäure löst sich die Amidodimethylpropionsäure leicht auf und bei freiwilligem Verdunsten der Lösung bleibt ein farbloser dicker Syrup zurück, der im Vacuum zu einer luftbeständigen blätterigen, strahlig-krystallinischen Masse gesteht. In Alkohol ist sie leicht löslich, durch Aether wird sie aus dieser Lösung wieder gefällt. In der trüben, sich allmählig klärenden Mischung bilden sich schliesslich lange farblose nadelförmige Krystalle der Verbindung.

Bei gelindem Erwärmen schmilzt dieser Körper unter Bildung von Blasen zu einer farblosen Flüssigkeit, die sich unter der Erscheinung des Kochens und Bildung weisser, leuchtend brennender Dämpfe zersetzt, so dass schliesslich etwas Kohle zurückbleibt.

Wegen Mangel an Material habe ich diese Verbindung nicht analysirt.

Salzsaures Amidodimethylpropionsäure-Platinchlorid. — Löst man die Säure in möglichst wenig Wasser auf und fügt dazu etwas mehr als das doppelte Gewicht krystallisirten Platinchlorids hinzu, so bilden sich in dem Masse, als das

Platinchlorid sich löst, gelbe nadelförmige Krystalle der Doppelverbindung. Zur Reindarstellung derselben verdunstet man die Mischung im Vacuum über Schwefelsäure und wäscht den Rückstand mit einem Gemisch von Alkohol und viel Aether. Die an der Luft getrocknete Verbindung löst man dann in wenig Wasser auf und läßt sie durch freiwillige Verdunstung krystallisiren, wobei sich große Krystalle der Platinverbindung bilden, aber erst dann, wenn die Lösung Syrupdicke angenommen hat. Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man zu der ganz concentrirten Lösung des salzsauren Salzes krystallisirtes Platinchlorid hinzusetzt. In dem Maße, als dieses sich löst, scheidet sich die Platinverbindung in nadelförmigen Krystallen aus. Betropft man die Krystalle der salzsauren Verbindung mit concentrirter Platinchloridlösung, so wandeln sich die farblosen Nadeln der ersteren in die gelben der Platinverbindung um.

Die durch freiwillige Verdunstung entstandenen größeren Krystalle des Platinsalzes hat Herr Dr. Lüdke die Güte gehabt, einer sorgfältigen Untersuchung zu unterwerfen und theilt mir derselbe darüber das Folgende mit.

Die Krystallgestalten des Platinsalzes gehören dem triklinen Krystallsystem an. In nebenstehender Figur sind a , b und c als Pinakoide aufgefaßt und zwar ist c das basische OP , a das Makropinakoid und b das Brachypinakoid, die Fläche s ist dann das linke Hemiprisma $\infty'P$ und d ist ein Brachydoma $P\infty$; endlich ist f ebenfalls ein Brachydoma, welches jedoch auf der Verticalaxe c das fünffache Stück von d abschneidet $5P'\infty$. Als Grunddimensionen sind dem Axensystem folgende Größen zu Grunde gelegt:

$$\begin{aligned}
 a : c &= 110^{\circ}23,3'; & b : c &= 75^{\circ}51,5'; \\
 a : b &= 91^{\circ}41,2'; & a : c &= 141^{\circ}12,7' \text{ und} \\
 d : c &= 124^{\circ}54,5';
 \end{aligned}$$

Im oberen vorderen linken Octanten haben dann *A*, *B* und *C* und α , β , γ folgende Werthe : *A* = $75^{\circ}51,5'$; *B* = $110^{\circ}23,8'$; *C* = $91^{\circ}41,2'$; α = $74^{\circ}14'$; β = $121^{\circ}31,7'$; γ = $97^{\circ}14,7'$.

Aus den Winkeln der Pinakoide zu dem linken Hemiprisma und dem linken Hemibrachydoma findet man das Axenverhältniß : Brachyaxe *a* zur Makroaxe *b* zur Verticalaxe *c* = $a : b : c = 0,9239 : 1 : 1,1844$. Die Spaltbarkeit ist vollkommen parallel *c*. Legt man einen Krystall auf *c* unter das Polarisationsmikroskop, so sieht man, daß die optischen Elasticitätsachsen mit der Kante *c* : *f* einen Winkel von 6° einschließen, eine Erscheinung, welche dem triklinen System nicht widerspricht.

Die Verbindung verliert bei 105° C. nicht an Gewicht. Sie ist wasserfrei und enthält die Menge Platin, welche der Platinverbindung der salzsauren Amidodimethylpropionsäure entspricht.

0,2514 Grm. hinterließen geglüht 0,0765 Platin. Gefunden sind 30,43 pC. Die Formel $(C_6H_{11}NO_2.HCl)_2 + PtCl_4$ verlangt 30,54 pC.

Diese schöne Verbindung ist in Wasser sehr leicht löslich, aber nicht zerfließlich. Auch in Alkohol, namentlich kochendem, löst sie sich auf und aus dieser Lösung wird sie durch Aether in Form kleiner nadelförmiger Krystalle so vollkommen ausgefällt, daß die überstehende Flüssigkeit durchaus farblos ist. Aether löst sie nicht auf.

Beim Erhitzen wird dieses Salz zunächst etwas dunkler orange, dann tritt Schmelzung, gleichzeitig mit Schwärzung und Blasenwerfen ein. Es entwickeln sich Salzsäuredämpfe und daneben bemerkt man einen der Buttersäure ähnlichen Geruch. Es bildet sich ein flüssiges Destillat. zuletzt sublimirt Salmiak, während ein grauschwarzer Rückstand bleibt.

Aus der vorstehend geschilderten Untersuchung ergibt sich, daß bei der Oxydation des Diacetonamins durch ein Gemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure in verhältnißmäßig großer Menge eine Amidovaleriansäure, in geringer Menge aber eine Amidobuttersäure entsteht. An flüch-

tigen Säuren sind beobachtet Ameisensäure und Essigsäure. Wird aus dem Diacetonamin durch Oxydation Amidobuttersäure gebildet, so muß in der That als flüchtiges saures Product Essigsäure entstehen. Die Bildung aber von Amidovaleriansäure schließt nothwendig die von Ameisensäure ein,

Nur der eine Umstand war mir auffällig, daß offenbar die Menge der gebildeten Essigsäure zu der der gebildeten Ameisensäure in einem ganz anderen Verhältniß stand, als aus der großen Menge der gewonnenen Amidovaleriansäure der kleinen Menge entstandener Amidobuttersäure gegenüber erschlossen werden mußte. Die Menge der Ameisensäure in dem Destillat war nur gering, während die der Essigsäure entschieden vorwaltete. Indessen betrug die Menge des wasserfreien Natronsalzes, welches aus den bei der Oxydation von 30 Grm. des schwefelsauren Diacetonamins erhaltenen flüchtigen Säuren entstand, nur circa 2 Grm., während, wenn das Diacetonamin durch die Oxydation ganz in Amidobuttersäure und Essigsäure übergegangen wäre, mehr als 15 Grm., wenn ganz in Amidovaleriansäure und Ameisensäure, fast 13 Grm. Natronsalz hätte erhalten werden müssen.

Den Schlüssel für dieses auffallende Verhältniß giebt die Thatsache der Bildung von Dioxymethylen bei der Oxydation des Diacetonamins, welches bei dem letztangestellten Versuch beobachtet wurde. Offenbar wird ein Theil desselben zu Amidovaleriansäure und Methylaldehyd oxydirt, welcher letztere zum Theil entweicht, zum Theil in Dioxymethylen übergeht.

Die Oxydation des Diacetonamins erfolgt insofern nach dem Popoff'schen Gesetz der Oxydation der Ketone, als der Angriff des Sauerstoffs vor allen Dingen die Carboxylgruppe trifft und an dieser die Spaltung der Kohlenstoffkette stattfindet. Dennoch verhält sich das Diacetonamin anders als die reinen Ketone. Hier bleibt bei der Oxydation das Carboxyl

an dem kleineren Kohlenstoffkern haften, während es dort zumeist wenigstens dem gröfseren Kohlenstoffkerne einverleibt wird, die Oxydation aber den kleineren trifft. Die Producte dieser Art von Oxydation sind Amidovaleriansäure, Ameisensäure und Dioxymethylen (also auch wohl Methylaldehyd).

Nur ein kleiner Theil des Diacetonamins wird normal so oxydirt, wie die Ketone selbst, d. h. in Essigsäure und Amidobuttersäure übergeführt.

Von der früher ermittelten Constitution des Diacetonamins ausgehend ergibt sich aber, dafs die gebildeten Amidosäuren nicht mit der bekannten Amidobuttersäure und Amidovaleriansäure identisch sein können. Sie sind mit ihnen vielmehr nur isomer, denn die Structurformel des Diacetonamins ist :

Durch Oxydation mufs daraus entstehen entweder :

oder :

Die Amidobuttersäure, welche bei der Oxydation resultirt, mufs also als Amidodimethylessigsäure, die Amidovaleriansäure aber als Amidodimethylpropionsäure angesprochen werden, welche beide, soweit mir bekannt, bis jetzt noch nicht dargestellt worden sind. Von der Amidodimethylessigsäure durchaus verschieden mufs die Amidobuttersäure sein, welche Schneider *) aus Monobrombuttersäure durch

*) Pogg. Ann. 114, 677.

Ammoniak dargestellt hat. Leider stand mir von der Amidodimethylessigsäure nur sehr wenig zu Gebote, so daß ich nicht im Stande war, durch eine ausgedehntere Untersuchung diese Behauptung zu begründen. Ich habe gründlicher nur die Eigenschaften des Kupfersalzes der Amidodimethylessigsäure untersuchen können, welches Schneider mittelst seines Propalanins nicht dargestellt hat.

Mit dankenswerthester Bereitwilligkeit ist mir in dieser Sache Herr Prof. Dr. Schneider zu Hülfe gekommen, indem er mir zur Entscheidung der Frage den größten Theil seines Vorraths an Propalanin freundlichst überlassen hat.

Die vergleichende Untersuchung hat nun ergeben, daß beide Substanzen in der That nur isomer sind. Das Propalanin krystallisirt aus der wässerigen Lösung bei allmählichem Verdunsten stets in nur sehr kleinen Krystallen, die selbst unter dem Mikroskop kaum als kleine und kurze Nadelchen erkennbar sind, häufig aber annähernd kugelförmige Anhäufungen bilden, während, wie oben erwähnt, die Amidodimethylessigsäure, in gleicher Weise zur Krystallisation gebracht, stets in ziemlich großen rhombischen Tafeln anschießt.

Kocht man das Propalanin mit frisch gefälltem Kupferoxyd, so bildet sich zwar eine blaugefärbte Lösung, allein die Intensität der Färbung ist nur eine geringe. Der Grund davon ist der, daß die Kupferverbindung des Propalanins in Wasser, selbst in kochendem, sehr schwer löslich ist. Die kalte concentrirte wässerige Lösung ist nur äußerst wenig gefärbt. Verdunstet man die Lösung im Wasserbade, so scheiden sich bald blafsblaue Blättchen aus, die mittelst des Mikroskops untersucht äußerst fein und gänzlich formlos erscheinen. Die Farbe dieser Verbindung ist entschieden blau, nicht veilchenblau, wie die des amidodimethylessigsauren Kupfers, welches außerordentlich viel löslicher ist in Wasser, also auch bedeutend intensiver gefärbte Lösungen liefert.

Diese Thatsachen dürften vollkommen genügen, um die Verschiedenheit der Amidodimethylelessigsäure und des damit gleich zusammengesetzten Propalanins zu erweisen, welches wohl als Amidoäthylelessigsäure bezeichnet werden darf.

Ebenso ist die von Gorup-Besanez in der Bauchspeicheldrüse aufgefundene Amidovaleriansäure und auch die von Clark und Fittig aus Monobromvaleriansäure durch Ammoniak künstlich erzeugte von der Amidodimethylpropionsäure durchaus verschieden.

Es geht dieses schon aus den Eigenschaften der Säuren selbst hervor, die ich hier übersichtlich neben einander stelle.

Amidovaleriansäure.

Gorup-Besanez :	Clark und Fittig :	Heintz :
Aus Alkohol krystallisirbar; weisse glänzende prismatische, mit bloßem Auge erkennbare Krystalle bildend.	Aus Alkohol krystallisirbar; farblose Blättchen, nach dem Trocknen weiß, fast undurchsichtig, ganz dem Leucin ähnlich.	Aus Alkohol erst auf Aetherzusatz krystallisirbar; sind beide Lösungsmittel wasserfrei, so scheiden sich sehr feine wasserfreie Nadel, sind sie wasserhaltig, grofse durchsichtige, 1 Mol. Wasser enthaltende Krystalle aus.
In kaltem Alkohol fast unlöslich.	In kaltem Alkohol fast unlöslich.	Nur in absolutem Alkohol ziemlich schwer löslich.
Schwerer in Wasser löslich, als Leucin.	Leicht in Wasser löslich.	Außerst leicht löslich in Wasser, daraus nur krystallisirbar, wenn die Lösung syrupdick.
Geschmack bitterlich scharf.	—	Geschmack süß.
Schmilzt und sublimirt nicht ganz ohne Zersetzung.	Schmilzt nicht und sublimirt ohne Zersetzung.	Schmilzt bei 217° C., sublimirt unterhalb dieser Temperatur sehr langsam; über den Schmelzpunkt erhitzt entwickeln sich ammoniakalische Dämpfe, es bildet sich Wasser und eine schon bei 63 bis 64° C. schmelzende krystallinische Substanz, die der Buttersäure und Valeriansäure ähnlich riecht.

Verbindungen mit Basen hat Gorup-Besanez mittelst seiner Amidovaleriansäure wegen Mangel an Material nicht dargestellt. Von den Verbindungen derselben mit Säuren giebt er nur an, daß die salzsaure und die salpetersaure Verbindung zerfließlich seien. Clark und Fittig fanden die analogen Verbindungen ihrer Säure luftbeständig, aber sehr leicht löslich. Ebenso verhalten sich zwar diese Verbindungen der Amidodimethylpropionsäure, allein sie sind in anderer Beziehung doch sehr verschieden von ihnen, wie die folgende übersichtliche Tabelle deutlich macht.

Salzsaures Salz.

Clark und Fittig :

Die Zusammensetzung der Verbindung ist $C_8H_{11}NO_2 + HCl$.

Aus der wässerigen Lösung scheidet sie sich beim Verdunsten über Schwefelsäure in großen durchsichtigen Tafeln ab.

Platinchlorid bewirkt in concentrirter wässriger oder alkoholischer Lösung keine Fällung*).

Heintz :

Die Verbindung besteht aus $C_8H_{11}NO_2 + HCl + H_2O$ und verwittert in ganz trockner Luft.

Bei gleicher Behandlung entstehen lange nadelförmige Krystalle der wasserhaltigen Verbindung.

Platinchlorid veranlaßt in der concentrirten wässerigen Lösung Abscheidung gelber Nadeln, die indeß in Wasser sehr leicht löslich sind.

Salpetersaures Salz :

Clark und Fittig :

In der Hitze schmelzend und sich dann mit großer Heftigkeit unter Entwicklung rother Dämpfe und Abscheidung von Kohle zersetzend.

Heintz :

In der Hitze schmelzend zu einer Blasen werfenden farblosen Flüssigkeit, die sich ohne besondere Heftigkeit zersetzt.

*) Beiläufig sei hier bemerkt, daß dessen ungeachtet eine Platinverbindung der aus Bromvaleriansäure erzeugten Amidovaleriansäure darstellbar ist. Man erhält sie, wenn man die Säure mit einer Lösung von Platinchlorid im Vacuum zur Trockne bringt und den Rückstand mit Aetheralkohol wäscht.

*Silbersalz.***Clark und Fittig :**

Die Amidovaleriansäure löst Silberoxyd beim Kochen mit Wasser nur spurenweise.

Wird die heiße Lösung der Amidovaleriansäure mit salpetersaurem Silber und Ammoniak versetzt, so scheidet sich das Silbersalz aus.

Das Silbersalz ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heißem schwer löslich.

Heintz :

Die Amidodimethylpropionsäure löst Silberoxyd bei gleicher Behandlung in reichlicher Menge. Beim Erkalten krystallisirt die Verbindung heraus.

Bei gleicher Behandlung der Amidodimethylpropionsäure bildet sich eine Verbindung des Silbersalzes mit salpetersaurem Silber, die in heißem Wasser in reichlicher Menge löslich ist und deren heiße concentrirte Lösung beim Erkalten zu einem Magma feiner Nadeln gesteht.

Das reine Silbersalz ist in kaltem Wasser schwer, in heißem aber in reichlicher Menge löslich.

*Kupfersalz.***Clark und Fittig :**

Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

Schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol.

Heintz :

Mit tiefblauer Farbe ziemlich reichlich in kaltem Wasser löslich.

Leicht löslich in heißem Wasser, in absolutem Alkohol schon in der Kälte mit tiefblauer Farbe löslich.

Wenn nun bei Oxydation des Diacetonamins das Popoff'sche Gesetz nicht strict erfüllt wird, so darf doch nicht geschlossen werden, es könne durch Untersuchung der Oxydationsproducte des Triacetonamins die Frage nach der Constitution dieser Basis nicht endgültig entschieden werden. Dazu ist nämlich nur erforderlich, daß dieses Gesetz in so weit in Erfüllung gehe, daß der Oxydationsangriff den Ort in der Verbindung trifft, an welchem sich die Carbonylgruppe befindet. Daß dies aber der Fall sein wird, darf aus dem Verhalten des Diacetonamins bei der Oxydation geschlossen

werden. Wäre die Formel des Triacetonamins die im Eingang mit Nr. I bezeichnete, so müßten der Analogie zufolge neben Ameisensäure und Essigsäure zwei einbasische Amidosäuren entstehen. Wäre aber die Structur desselben durch die Formel II. ausgedrückt, so würde das Product eine zwei-basische Imidosäure sein müssen.

Der Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt :

20 Grm. reines krystallisirtes Triacetonamin wurden mit 35,2 Grm. chromsaurem Kali und 20 CC. concentrirter Schwefelsäure, die vorher mit 200 CC. Wasser gemischt worden, der Destillation unterworfen. Das bei dieser Operation entstehende Destillat ist kaum sauer. Nach sehr anhaltender Destillation unter stetem Ersatz des verdunsteten Wassers genügten wenige Tropfen einer nicht einmal concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron, um die Säure zu sättigen. Nach Verdunstung der neutralen Lösung bleibt eine geringe Menge eines weissen Salzes zurück, welches eine kleine, durch Quecksilberchlorid nachweisbare Menge Ameisensäure und eine eben so kleine Menge einer Buttersäuregeruch besitzenden, mit salpetersaurem Silber ein krystallinisches, schwer lösliches Salz bildenden Säure enthält. Die Menge derselben war viel zu klein, um irgend eine weitere Untersuchung zu gestatten.

Der grünegefärbte Destillationsrückstand wird nun zweckmäfsig durch kohlensaures Kali kochend gefällt und die filtrirte Flüssigkeit im Wasserbade bis zum Syrup eingedampft. Sollte man fürchten, dafs noch unzersetzt Triacetonamin in der Flüssigkeit enthalten wäre, so kann man diesen Syrup mit Aether ausschütteln. Bei meinem Versuche war das Triacetonamin fast vollständig durch die Oxydation zerstört worden. Man übersättigt dann die Lösung schwach mit Schwefelsäure und dampft sie ein, stets das sich ausscheidende schwefelsaure Kali trennend. Dieses mufs so weit ausge-

waschen werden, daſs es beim Erhitzen im Probirgläschen kein Sublimat liefert und sich nicht schwärzt.

Zuletzt wird die dickliche syrupartige Flüssigkeit mit absolutem Alkohol extrahirt, wobei nur wenig schwefelsaures Kali zurückbleibt. Die Alkohollösung enthielt nun keine Schwefelsäure mehr, wohl aber noch Kali. Um dieses Kali zu entfernen wird mit zwei Dritteln ihres Volumens Wasser verdünnte Schwefelsäure zu der Alkohollösung hinzugefügt und zwar soviel, daſs in der von dem ausgeschiedenen schwefelsauren Kali abfiltrirten Flüssigkeit Schwefelsäure in reichlicher Menge vorhanden ist. Die Quantität derselben muſs so groſs sein, daſs die ganze Menge der vorhandenen, später zu beschreibenden Imidosäure in die schwefelsaure Verbindung verwandelt werden kann. Ist dieſs der Fall, so enthält das mit absolutem Alkohol ausgewaschene schwefelsaure Kali keine merklichen Mengen organischer Substanz. Andernfalls muſs dieses Salz nochmals in einem Ueberschufs wenig verdünnter Schwefelsäure gelöst und durch viel absoluten Alkohol gefällt werden. In der filtrirten Flüssigkeit ist dann die gesammte organische Substanz enthalten. Kali ist dagegen darin nicht mehr in merklicher Menge zu entdecken.

Um die Schwefelsäure aus der Gesammtmenge der Alkohollösung zu entfernen, verdünnt man sie stark mit Wasser, verdunstet im Wasserbad den Alkohol und fällt nun die Schwefelsäure durch Barythydrat genau aus. Dampft man nun die filtrirte Flüssigkeit im Wasserbade ein, so krystallisirt eine nicht ganz leicht lösliche organische Substanz heraus, während zuletzt ein syrupartiger Rückstand in kleiner Menge bleibt, der in absolutem Alkohol fast ganz löslich ist. Das, was sich in diesem Lösungsmittel nicht löst, ist identisch mit der aus wässeriger Lösung ausgeschiedenen Substanz.

Jene aus der wässerigen Lösung krystallisirte Substanz, das Hauptproduct der Oxydation des Triacetonamins, ist Imido-

dimethylelessigdimethylpropionsäure, wie ich weiter unten zeigen werde.

Die syrupartige Substanz, welche sich in absolutem Alkohol löst, ist davon sehr wesentlich verschieden. Dafs bei meinen Versuchen Vorhandensein von Schwefelsäure oder Kali oder überhaupt einer unorganischen Substanz die Löslichkeit in Alkohol nicht bedingt habe, davon habe ich mich durch sorgfältige Versuche vollkommen überzeugt. Jene Substanz reagirt sauer, löst auch kohlen-saures Zinkoxyd unter Drausen auf. Die von dem Ueberschusse dieses Salzes befreite Flüssigkeit liefert beim Verdunsten einen Syrup, der auch in absolutem Alkohol löslich ist und daraus durch Aether als Syrup gefällt wird.

Das Kupfersalz, welches durch Digeriren, endlich durch Kochen der wässerigen Lösung der Säure mit der neutralen Mischung der Lösungen äquivalenter Mengen von Barythydrat und von Kupfervitriol erzeugt werden kann, gewinnt man durch Verdunsten der abfiltrirten Flüssigkeit als einen dickflüssigen, ausserordentlich tiefblauen Syrup, aus dem sich nur langsam kleine Krystalle absetzen. Nach vollständigem Verdunsten bleibt eine nicht bedeutende Menge in einer dicken, syrupartigen, sehr tiefblau gefärbten Masse eingebetteter, kaum durch die Loupe erkennbarer Krystalle zurück, die ich durch mehrmaliges Anrühren mit wenig kaltem Wasser und Abpressen zu reinigen gesucht habe. Durch Umkrystallisiren aus Wasser oder aus Alkohol gelang es mir nicht, die Krystalle rein zu erhalten. Unter dem Mikroskop zeigten sich nämlich theils kleine kurze Prismen von ausserordentlich tiefblauer Farbe, theils sehr dünne blafsblaue blätterige Krystalle. Jene erscheinen ganz wie die weiter unten zu beschreibende Kupferverbindung der Imidodimethylelessigdimethylpropionsäure, diese glaubte ich den äufseren Eigenschaften der Krystalle gemäfs für imidodimethylpropionsaures Kupfer halten zu dürfen.

Um die Richtigkeit dieser Ansicht zu erweisen, habe ich die Lösung der Krystalle mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das vom Schwefelwasserstoff befreite Filtrat zum dicken Syrup verdunstet, diesen in einer geringen Menge absoluten Alkohols in der Kälte gelöst und der trüben Lösung noch etwas Aether hinzugesetzt, aber nicht soviel, daß ein syrupartiger Niederschlag entstanden wäre. Der Niederschlag bestand zumeist aus Imidodimethylelessigdimethylpropionsäure. Die Lösung enthielt zwar auch noch etwas davon, indessen doch nur eine sehr geringe Menge, wie sich zeigte, als ich die darin enthaltene organische Substanz von Neuem in das Kupfersalz verwandelte.

Die beim Krystallisiren desselben zurückbleibende geringe Menge Mutterlauge setzt nämlich beim freiwilligen Verdunsten wieder zwei verschieden gefärbte Kupfersalze ab, wovon das eine in nur sehr geringer Menge vorhanden, in allen Eigenschaften, namentlich durch die Krystallgestalt und die schwarzblaue Farbe, dem Kupfersalz der Imidsäure glich.

Das zuerst auskrystallisirte Salz dagegen besaß alle Eigenschaften des amidodimethylpropionsauren Kupfers und ebenso die Zusammensetzung desselben.

0,2359 Grm. verloren bei 110° C. 0,0256 = 10,86 pC. Wasser.

0,2075 Grm. der wasserfreien Substanz lieferten 0,3091 Kohlensäure und 0,1285 Wasser, entsprechend 40,63 Proc. Kohlenstoff und 6,88 Proc. Wasserstoff.

Die Theorie verlangt resp. 10,86, 40,63, 6,77 Proc.

Es ist dadurch also erwiesen, daß in der That bei der Oxydation des Triacetonamins eine kleine Menge Amidodimethylpropionsäure gebildet wird. Das Hauptproduct der Oxydation des Triacetonamins ist ohne allen Zweifel die

Imidodimethylelessig-dimethylpropionsäure.

Ihre Eigenschaften sind folgende :

Sie bildet Aggregate kleiner farbloser Krystallkörner, welche saure Reaction und sauren Geschmack besitzen, sich in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leichter, in Alkohol, selbst kochendem, nur äusserst wenig lösen. Ueberlässt man die kochend concentrirte alkoholische Lösung der Erkaltung, so scheidet sich nur ein Theil der Säure in sehr kleinen körnigen Krystallen aus und die filtrirte Lösung enthält nur noch Spuren davon. Die wässrige Lösung giebt mit neutralem und basischem essigsauren Blei, salpetersaurem Quecksilberoxydul, Pikrinsäure, Quecksilberchlorid, Platinchlorid keine Niederschläge.

Beim Erhitzen verflüchtigt sie sich, ohne zu schmelzen. Es bilden sich dichte weisse Dämpfe und ein weisses Sublimat, während nur sehr wenig kohlige Substanz zurückbleibt. Ammoniakentwicklung habe ich dabei nicht beobachten können. Dennoch hat Zersetzung stattgefunden; denn das gebildete sauer reagirende Sublimat hat einen eigenthümlichen Geruch, entwickelt auf Alkalizusatz reichlich alkalisch reagirende Dämpfe und seine Lösung in Wasser hinterlässt beim Verdunsten im Vacuum theils nadelförmige, leicht in Wasser lösliche, theils körnige, schwerer lösliche Krystalle. Erstere entwickeln mit Natronhydrat ammoniakalische Dämpfe und ihre concentrirte Lösung giebt auf Platinchloridzusatz einen Niederschlag von Platinsalmiak. Wird der schwerer lösliche Theil der Krystalle mit frisch gefälltem Kupferoxydhydrat gekocht, so entsteht eine tiefblaue Lösung, welche beim Verdunsten einen violettblauen Rückstand lässt, der in Wasser sich leicht löst. Die auch in heissem Wasser schwer löslichen Krystalle des imidodimethylessigdimethylpropionsauren Kupfers, die weiter unten werden beschrieben werden, habe ich daraus nicht erhalten können.

Die Imidodimethylessig-dimethylpropionsäure wird also durch Hitze zersetzt. Es entsteht dabei offenbar Amidodimethylelessigsäure. Denn beim Vergleich der Farbe und der

Art der Krystallisation des oben erwähnten Kupfersalzes mit denen des weiter oben beschriebenen gleichen Salzes der Amidodimethylelessigsäure habe ich keinen Unterschied zwischen beiden auffinden können. Um die Identität derselben auch durch die Analyse constataren zu können, mangelte mir leider das Material.

Bei der Analyse der Imidodimethylessigdimethylpropionsäure erhielt ich folgende Resultate.

Zunächst ergab sich, daß die Krystalle derselben bei 105° C. nur sehr wenig an Gewicht verlieren, also Krystallwasser nicht enthalten.

I.	0,2341 Grm.	gaben	0,4531 Kohlensäure	und	0,1766 Wasser.
II.	0,2399	" "	0,468	" "	0,1829 "
III.	0,2409	" "	0,1192 Platin.		

	Berechnet für $C_9H_{17}NO_4$	Gefunden			Mittel
		I.	II.	III.	
Kohlenstoff	53,20	52,78	53,21	—	53,00
Wasserstoff	8,37	8,38	8,47	—	8,42
Stickstoff	6,90	—	—	7,03	7,03
Sauerstoff	31,53	—	—	—	31,55
	100,00				100,00.

Dieser Körper ist daher der Formel $C_9H_{17}NO_4$ gemäß zusammengesetzt. Er ist aus dem Triacetonamin einfach durch Aufnahme von drei Atomen Sauerstoff entstanden. Seine Bildung daraus ist klar verständlich, wenn man die Structurformel des Triacetonamins :

als die richtige betrachtet, nicht aber, wenn die Structur desselben durch die Formel.:

ausgedrückt würde. In diesem Falle könnte nicht eine 9 Atome Kohlenstoff enthaltende Verbindung entstehen. Es müßten zwei Kohlenstoffatome als Essigsäure oder mindestens eins als Formaldehyd oder Ameisensäure ausgeschieden werden. Wenn demnach jene erste Formel wirklich die Structur des Triacetonamins darstellt, so ergibt sich für das Oxydationsproduct desselben die Structurformel :

und aus dieser folgt, daß die analysirte Substanz als Imido-dimethylelessigdimethylpropionsäure bezeichnet werden kann. Sie ist analog der von mir bei Einwirkung des Ammoniaks auf Monochloressigsäure gewonnenen Diglycolamidsäure, welche auch als Imidodiessigsäure bezeichnet werden kann, da ihre Structurformel ist :

Ist jene Ansicht von der Structur des Oxydationsproductes des Triacetonamins richtig, so muß die Säure eine zweibasische sein, also nicht nur zwei vertretbare Wasserstoffatome enthalten, sondern auch saure und neutrale Salze bilden können. Sie muß auch mit Säuren Verbindungen bilden, durch salpetrige Säure eine Nitroverbindung liefern, in Aethylimidodimethyl-

essigdimethylpropionsäure, in Imidodimethylacetpropionamid u. s. w. übergeführt werden können.

Vorläufig habe ich nur nachgewiesen, daß die Säure wirklich zweibasisch ist, sowohl neutrale als saure Salze zu bilden vermag, sich aber auch mit Säuren verbinden kann.

Imidodimethyllessigdimethylpropionsaures Kupfer. — Diese Verbindung erhält man, wenn man die wässrige Lösung der Säure anhaltend mit frisch gefälltem Kupferoxyd kocht. Es entsteht eine tiefblaue Lösung, die kochend heifs filtrirt beim Erkalten zunächst am Flüssigkeitsrande sehr kleine, sehr dunkle, fast schwarzblaue Krystalle absetzt. Erst später bilden sich auch am Boden des Gefäßes dieselben Krystalle. Da sie, einmal gebildet, in Wasser schwer löslich sind, so lassen sie sich damit sehr gut auswaschen.

Sie verlieren bei 105° C. fast gar kein Wasser. Dennoch enthalten sie Krystallwasser, welches aber erst bei höherer Temperatur entweicht. Man trocknet sie am besten bei einer Temperatur von 160°. Es geschieht dieß ohne jede Zersetzungerscheinung. Die Substanz sintert nicht zusammen und bleibt intensiv blau gefärbt, die Färbung wird nur unbedeutend heller.

I. 0,1977 Grm. der bei 105° C. getrockneten Substanz hinterließen geglüht 0,0560 Kupferoxyd.

II. 0,2100 Grm. verloren bei 160° C. 0,0127 an Gewicht.

III. 0,2322 Grm. der bei 160° getrockneten Substanz gaben 0,8450 Kohlensäure, 0,1175 Wasser und 0,0700 Kupferoxyd.

	Berechnet für $C_8H_{15}NO_4Cu$	Gefunden III.
Kohlenstoff	40,85	40,53
Wasserstoff	5,67	5,62
Stickstoff	7,29	—
Sauerstoff	24,21	—
Kupfer	23,98	24,06
	<hr/> 100,00.	

Die bei 105° C. getrocknete Substanz liefert 22,61 pC. Kupfer. Eine Substanz von der Formel $C_9H_{17}NO_5Cu$ enthält 22,45 pC. Kupfer. Der Wassergehalt einer Verbindung von der Formel $C_9H_{15}NO_4Cu + H_2O$ beträgt 6,37 pC. Gefunden sind 6,05 pC.

Hieraus ergibt sich, daß die Imidodimethylessigdimethylpropionsäure zwei durch Metall ersetzbare Wasserstoffatome enthält, daß sie zweibasisch ist.

Imidodimethylessigdimethylpropionsaures Silber. — Wird eine wässrige Lösung der Säure mit Silberoxyd gekocht, so setzt sich an der Wand des Gefäßes ein Silber Spiegel ab und die dann filtrirte Flüssigkeit trübt sich beim Erkalten nur unbedeutend, setzt Krystalle nicht ab.

Versetzt man aber eine heisse Lösung der Imidsäure allmählig mit so viel Silberoxyd, daß etwas desselben ungelöst bleibt und verdampft man die dann filtrirte Lösung im Vacuum bei Lichtabschlufs, so bleibt eine fast weisse, undeutlich krystallinische, unter dem Mikroskop hier und da einige undeutliche kurze Nadelchen erkennen lassende Masse zurück, welche mit Wasser durchfeuchtet, zwischen Fließpapier abgepreßt und getrocknet das saure Silbersalz der Imidsäure darstellt, welches Krystallwasser nicht enthält. 0,2032 Grm. der bei 105° C. getrockneten Substanz hinterliessen beim Glühen 0,0706 = 34,73 pC. Silber. Die Rechnung nach der Formel $C_9H_{16}AgNO_4$ verlangt 34,84 pC.

Das imidodimethylessigdimethylpropionsaure Silber reagirt neutral, oder sehr schwach alkalisch, schmilzt beim Erhitzen unter Schwärzung und Blasenwerfen. Es entstehen dichte weisse Dämpfe und es bleibt ein schwarzer, beim Glühen weifs werdender Rückstand von metallischem Silber.

Salpetersaures imidodimethylessigdimethylpropionsaures Silber. — Versetzt man eine wässrige, mit Ammoniak neutral gemachte heisse Lösung der Imidsäure mit so viel salpetersaurem

Silberoxyd, dafs auf 1 Mol. Säure 2 Mol. des Silbersalzes kommen, so verändert sich die Flüssigkeit nicht, setzt aber in Kurzem, natürlich um so schneller, je concentrirter die Lösung ist, das durch die Ueberschrift bezeichnete Salz in feinen, weissen, glänzenden Krystallkörnchen ab, die mit Wasser gewaschen und durch Umkrystallisiren aus der wässerigen Lösung gereinigt werden können. Es ist nur erforderlich nicht bis zum Kochen zu erhitzen, weil bei 100° C. immer theilweise Reduction stattfindet, so dafs sich ein Silberspiegel bildet. Nach mehrfachem Umkrystallisiren enthält die Verbindung immer noch bedeutende Mengen Salpetersäure. Sie ist also eine Doppelverbindung.

Die Zusammensetzung dieser Krystalle kann nur bei äufserster Vorsicht durch Glühen des getrockneten Salzes festgestellt werden, weil es beim gelinden Erhitzen unter lebhafter Verpuffung und Entflammung der Dämpfe zersetzt wird. Ich habe mich mit einer Silberbestimmung nicht begnügt, sondern das Silber ausserdem in Form von Chlorsilber bestimmt. Die Analyse führten zu folgenden Zahlen :

1. 0,2137 Grm. verloren bei 100° C. 0,0067 Wasser und gaben 0,0927 Silber.
2. 0,3450 Grm. verloren bei 100° C. 0,0128 Wasser und gaben 0,1976 Chlorsilber.

Hieraus ergibt sich für die Verbindung die durch die Formel $C_9H_{18}AgNO_4 + AgNO_3 + H_2O$ ausdrückbare Zusammensetzung. Gefunden sind 3,14 und 3,71 pC. Wasser, sowie 43,39 und 43,10 pC. Silber. Die Rechnung verlangt 3,61 pC. Wasser und 43,37 pC. Silber.

Diese Verbindung reagirt neutral und verknistert bei gelindem Erhitzen; dann bilden sich dichte weisse Dämpfe unter lebhaftem Versprühen. Es condensirt sich eine braune Flüssigkeit, während ein schwarzer, endlich sich weifs brennender Rückstand bleibt.

Es fällt auf, dafs es nicht möglich zu sein scheint, das neutrale Silbersalz zu erzeugen. In der That, versetzt man

die Lösung des Ammoniaksalzes der Imidsäure mit überschüssigem Ammoniak und mit salpetersaurem Silber, so entsteht ein Niederschlag, der an der Luft zur Trockne gebracht, wiederholt mit Wasser betropft und wieder der Verdunstung überlassen in heissem Wasser löslich ist, in seiner Lösung aber nicht alkalisch reagirt. Das neutrale Salz müßte, wenn es löslich ist, alkalische Reaction besitzen.

Imidodimethylelessigdimethylpropionsaures Ammoniak. – In Ammoniak löst sich die Säure leicht auf und die Lösung hinterläßt beim Verdunsten im Wasserbade einen dicken Syrup, der in wenig Wasser nun nicht mehr ganz löslich ist. Es bleiben einzelne kleine Kryställchen ungelöst und die Lösung reagirt schwach sauer. Diese Reaction verschwindet sofort durch einen Tropfen verdünnten Ammoniaks und die Kryställchen lösen sich auf. Sie bestehen wahrscheinlich aus freier Säure, die durch das Abdampfen im Wasserbade wieder gebildet ist. Ueberläßt man nun die Lösung sich selbst, so bilden sich auf der Oberfläche des immer dickflüssiger werdenden Syrups sehr kleine Kryställchen, die theils äußerst feine, mikroskopische, häufig concentrisch gruppirte Nadelchen, theils zarte rhombische, etwas längliche Blättchen bilden. Die Winkel der rhombischen Tafeln betragen nahezu 40 und 140°. Letztere halte ich deshalb für wieder gebildete freie Säure, weil sie auf Zusatz von etwa dem gleichen Volumen Wasser nicht sofort verschwinden, also schwerer löslich sind, als es zu erwarten wäre, wenn sie aus dem ja so überaus leicht löslichen Ammoniaksalz beständen und weil sie sauer reagiren.

Die wässerige Lösung giebt mit neutralem und basisch-essigsaurem Bleioxyd, salpetersaurem Quecksilberoxydul und Quecksilberchlorid keinen Niederschlag. Schwefelsaures Zink erzeugt in der concentrirten Lösung nach einiger Zeit einen aus kleinen körnigen Krystallen bestehenden Niederschlag, der sich in heissem Wasser wieder löst, mit kaltem abgewaschen

werden kann, aber sich nach einiger Zeit auch darin löst. Reibt man nun mit einem Glasstab an der Wand des Gefäßes, so scheidet sich ein Magma feiner mikroskopischer Nadelchen aus, die sich in der Wärme wieder lösen und deren erkaltende Lösung die körnigen Krystalle wieder absetzt. Es ist diefs offenbar das weiter unten beschriebene saure Zinksalz der Imidsäure.

Imidodimethylessigdimethylpropionsaures Kali. — Neutralisirt man die Säure genau mit kohlen-saurem Kali, so bildet sich eine farblose Lösung, die bei freiwilliger Verdunstung zu einem Syrup wird, der bei längerem Stehen an der Luft strahlig und blätterig krystallinisch erstarrt. Es ist diefs das saure Kalisalz der Säure, das in Wasser sehr leicht löslich, aber nicht zerfließlich ist. In Alkohol ist es ebenfalls sehr leicht löslich. Diese Lösung wird aber durch Aether gefällt. Ueberschichtet man die Alkohollösung mit Aether, so bilden sich nach und nach farblose, durchsichtige, zum Theil concentrisch gruppirte flache Nadeln oder Prismen.

Die so aus der Alkohollösung durch Aether ausgeschiedenen Krystalle schmelzen beim Erhitzen unter Blasenwerfen schliesslich zu einer farblosen Flüssigkeit zusammen, die bei stärkerem Erhitzen braun, endlich schwarz wird, während sich entzündliche, leuchtend brennende Dämpfe entwickeln. Schliesslich bleibt bei starker Hitze farbloses kohlen-saures Kali zurück.

Die Zusammensetzung des Kalisalzes wird durch die Formel $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{KNO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ausgedrückt.

0,2800 Grm. verloren bei 105° C. 0,0354 Wasser = 12,64 pC.
Selbst bei 150° C. veränderte sich das Gewicht dann nicht mehr. Beim Glühen hinterblieben 0,0699 Grm. kohlen-saures Kali, entsprechend 14,11 pC. Kalium.

Die Rechnung nach obiger Formel verlangt 12,99 pC. Wasser und 14,08 pC. Kalium.

Imidodimethylessig-dimethylpropionsaurer Baryt. --

Wird die Imidosäure mit Barytwasser genau neutralisirt, so resultirt eine farblose Lösung, die beim Verdunsten im Wasserbade oder im Vacuum, ja selbst bei freiwilliger Verdunstung keine Krystalle absetzt. Es bleibt ein dicker zäher Syrup zurück, der allmählig trübe und weiss wird, endlich zu einer harten spröden Masse eintrocknet.

Imidodimethylessig-dimethylpropionsaures Zink. -- Bringt man allmählig kohlen-saures Zink in die heisse wässrige Lösung der Imidosäure, so löst es sich unter Brausen auf. Wird, sobald die Lösung neutral geworden ist, noch mehr kohlen-saures Zink hinzugesetzt, so scheidet sich ein weisses, sandartiges Pulver aus und durch Kochen mit einem Ueberschuss von kohlen-saurem Zinkoxyd gelingt es, fast alle Imidosäure der Lösung zu entziehen. Dieses Verhalten deutet auf die Existenz zweier Zinksalze der Imidodimethylessig-dimethylpropionsäure hin. In der That existirt ein ziemlich leicht lösliches saures und ein fast unlösliches neutrales Zinksalz derselben.

a) *Das saure Zinksalz* erhält man entweder durch Neutralisation der Säure mittelst kohlen-sauren Zinkoxyds, unter Vermeidung eines Ueberschusses des letzteren, oder durch genaue Ausfällung des durch Neutralisation der Säure mittelst Barytwasser erhaltenen Barytsalzes mit schwefelsaurem Zink. Die abfiltrirten farblosen Lösungen liefern beim Verdunsten deutliche, oft sogar ziemlich grosse, farblose, durchsichtige Krystalle der Verbindung, welche der Formel $(C_9H_{16}NO_4)_2Zn + 6H_2O$ gemäss zusammengesetzt sind. Es geht dies aus den folgenden Wasser- und Zinkbestimmungen hervor, wovon die erste mit Salz ausgeführt wurde, das nach der oben zuerst erwähnten, die zweite mit solchem, das nach der anderen Methode dargestellt worden ist.

0,2980 Grm. lieferten 0,0544 Wasser und 0,0418 Zinkoxyd.

0,3438 " " 0,0646 " " 0,0486 "

Es sind demnach gefunden 18,26 und 18,80 pC. Wasser und 14,03 und 14,14 pC. Zinkoxyd, während die Theorie 18,72 pC. Wasser und 14,04 pC. Zinkoxyd verlangt.

Das Salz löst sich in Wasser ziemlich leicht auf, krystallisirt aber beim Erkalten der heissen concentrirten Lösung zwar langsam, aber in ziemlicher Menge heraus. In Alkohol löst es sich in der Kälte wie beim Kochen nur schwer auf. In Aether ist es nicht löslich. Die alkoholische Lösung wird durch Aether in Flocken gefällt. Beim Erhitzen giebt das Salz zunächst Wasser ab, schmilzt dann zu einer farblosen Flüssigkeit, die weiter erhitzt ins Kochen kommt, dichte weisse Nebel ausstößt, endlich sich bräunt und schwärzt, unter Bildung eines theils flüssigen, theils festen, undeutlich krystallinischen Destillats. Die zuerst sich entwickelnden Dämpfe reagiren alkalisch, während das später erscheinende flüssige Destillat saure Reaction besitzt.

b) *Das neutrale Zinksalz* kann aus der freien Säure dadurch dargestellt werden, daß man sie mit etwas weniger als der äquivalenten Menge kohlen sauren Zinkoxyds und sehr vielem Wasser anhaltend kocht, die kochende Lösung filtrirt und das Filtrat im Wasserbade auf ein kleines Volumen eindampft. Es scheidet sich ein feines, weißes, sandartiges Pulver aus, das in Wasser äußerst schwer löslich ist. Es gelingt nicht, diese Verbindung dadurch rein zu erhalten, daß man kohlen saures Zink mit etwas mehr als der äquivalenten Menge der Säure und wenig Wasser anhaltend kocht und das dabei ungelöst gebliebene Pulver abfiltrirt und auswäscht. Ich habe den Gehalt dieses unlöslichen Rückstandes an Zinkoxyd stets etwas zu hoch gefunden. Es ist darin immer noch eine kleine Menge unveränderten kohlen sauren Zinks vorhanden.

Die Verbindung besteht aus sehr kleinen mikroskopischen Krystallen, die als kurze Prismen erscheinen und sich in Säuren leicht lösen, in Wasser kaum, in Alkohol und Aether aber

unlöslich sind. Beim Erhitzen bräunt und schwärzt sie sich ohne zu schmelzen.

Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel $C_9H_{15}ZnNO_4 + H_2O$ ausgedrückt.

0,2128 Grm. gaben bei 160° C. 0,0145 Wasser ab und hinterließen beim Glühen 0,0601 Zinkoxyd, das ist 6,81 pC. Wasser, 28,24 pC. Zinkoxyd.

Die Theorie verlangt 6,34 pC. Wasser, 28,52 pC. Zinkoxyd.

Salzsaure Imidodimethylelessig-dimethylpropionsäure. — In Salzsäure löst sich die Säure viel leichter auf, als in Wasser. Beim Verdunsten der Lösung im Wasserbade bleibt ein farbloser, in Wasser äusserst leicht löslicher Rückstand, dessen Lösung beim freiwilligen Verdunsten zunächst syrupdick wird, endlich strahlig krystallinisch gesteht, unter Umständen aber auch in grossen farblosen Krystallen anschiefst.

Diese Verbindung ist wasserfrei, denn sie verliert bei 105° C. kaum an Gewicht. Die bei dieser Temperatur getrocknete Substanz enthält 14,71 pC. Chlor, während die Formel $C_9H_{17}NO_4HCl$ 14,82 pC. Chlor erfordert.

0,2762 Grm. lieferten 0,1643 Chlorsilber.

In Alkohol löst sich diese Verbindung namentlich beim Kochen in reichlicher Menge und Aetherzusatz veranlasst nach und nach Abscheidung rhombischer Tafeln der Verbindung. Aether löst selbst beim Kochen nichts davon auf.

Salpetersaure Imidodimethylelessig-dimethylpropionsäure. — In Salpetersäure löst sich die Säure schon in der Kälte leicht auf, beim freiwilligen Verdunsten der Lösung bleibt ein dicker Syrup zurück, der endlich strahlig krystallinisch gesteht, zuweilen auch kleine wasserklare prismatische Krystalle absetzt, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Es ist dies offenbar die salpetersaure Verbindung der Imidosäure.

Wird diese Substanz erhitzt, so schmilzt sie zu einer farblosen, dicken, blasigen Flüssigkeit, die bei stärkerem

Erhitzen unter lebhaftem Aufkochen und Entwicklung ähnlich wie Buttersäure riechender, sich zu einer Flüssigkeit verdichtender Dämpfe gelb, braun und zuletzt schwarz wird. Die zurückbleibende Kohle verbrennt nicht ganz leicht.

In Alkohol ist die Verbindung sehr leicht löslich. Aether nimmt sie nicht auf, fällt sie vielmehr aus der alkoholischen Lösung aus. Diese wird durch Aetherzusatz trübe, klärt sich aber allmähig wieder, indem sich kleine farblose Körner an der Wand des Gefäßes absetzen, die mikroskopisch untersucht aus concentrisch gruppirten undeutlichen nadelförmigen Kryställchen zu bestehen scheinen.

Leider stand mir nicht genug dieser Verbindung zu Gebote, um sie einer analytischen Untersuchung zu unterwerfen.

Schwefelsaure Imidodimethylelessig-dimethylpropionsäure.

— 1) Das saure Salz, erzeugt durch Auflösen der abgewogenen entsprechenden Mengen Schwefelsäure und Imidsäure in Wasser und Verdunsten im Vacuum, bildet einen dicken, zähen, wasserklaren Syrup, der in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether nicht löslich ist. Die alkoholische Lösung der Verbindung wird durch Aether als Säure gefällt.

2) Das neutrale Salz scheint nicht darstellbar zu sein. Wird Schwefelsäure und Imidosäure in dem Verhältniss von einem Molecul zu zwei Moleculen in Wasser gelöst und die Lösung im Wasserbade verdunstet, so scheiden sich bald Krystalle ab, die mit kaltem Wasser abgewaschen und zwischen Fließpapier gepresst von Schwefelsäure frei sind, also aus der Imidosäure bestehen.

Salzsaure Imidodimethylelessig-dimethylpropionsäure und Platinchlorid. — In Platinchloridlösung löst sich die Säure leicht auf und beim freiwilligen Verdunsten bleibt dann ein dicker gelber Syrup zurück, der auch nach längerer Zeit nicht Krystalle absetzt. Wird die dicke Flüssigkeit mit absolutem Alkohol vermischt, so bleibt die Mischung vollkommen klar.

Viel absoluter Aether trübt sie. Es scheidet sich eine kleine Menge einer gelben, wie Platinchloridlösung erscheinenden Flüssigkeit aus, die nochmals mit wenig Tropfen absoluten Alkohols versetzt eine klare Mischung liefert, die durch viel absoluten Aether nochmals, aber schwächer, getrübt wird. Bei jedesmaliger Wiederholung dieser Fällung der concentrirten Alkohollösung durch Aether wird der flüssige Niederschlag geringer, bis er zuletzt ganz ausbleibt. Es scheint daher eine Platinverbindung der Imidodimethylelessig-dimethylpropionsäure nicht zu existiren.

Als Hauptergebniss der Untersuchung der Oxydationsproducte des Triacetonamins darf nach dem Vorstehenden hingestellt werden, dafs diese Basis unter Aufnahme von 3 Atomen Sauerstoff in eine stickstoffhaltige Säure umgewandelt wird, welche zwei durch Metall ersetzbare Wasserstoffatome enthält, sich aber auch mit Säuren verbinden kann, so dafs sie sowohl als zweibasische Säure, wie als einsäurige Basis auftreten kann. In ihren Eigenschaften steht diese Säure der Diglycolamidsäure so nahe, dafs man schon daraus auf analoge chemische Structur schliessen darf. Eine Säure von solcher Structur mufs aber durch Oxydation entstehen aus einer Verbindung, deren Structur ausgedrückt wird durch die Formel :

sie kann nicht entstehen durch Oxydation einer Substanz, deren Structur durch die Formel :

ausgedrückt wird.

Erstere ist daher die wahre Structurformel des Triacetonamins.

Der Zweifel könnte indessen vielleicht noch aufgeworfen werden, ob nicht trotz meiner früheren Beweisführungen doch noch andere Structurformeln, als die oben im Text gegebenen, für das Triacetonamin möglich sein möchten.

Ich war nämlich von der Ansicht ausgegangen, daß die Bildung des Triacetonamins aus dem Diacetonamin analog verlaufen müsse, wie die Bildung des Diacetonamins aus dem Ammoniak, d. h. daß das zu dem Diacetonamin hinzutretende Acetonmolecul seinen Sauerstoff hergeben müsse, um Wasser zu bilden, so zwar, daß dieser Sauerstoff mit einem Amidwasserstoffatom und einem Wasserstoffatom des das Carbonyl noch enthaltenden, innerhalb des Diacetonamins befindlichen Acetonrestes in Form von Wasser ausscheide.

Wenn aber der Vorgang etwa in der Weise stattfände, daß dieses Wasserstoffatom einem der Methyle des sauerstofffreien Acetonrestes im Diacetonamin entnommen würde, oder so, daß nicht das Sauerstoffatom des hinzutretenden Acetons, sondern das des Diacetonamins selbst dabei unter Bindung eines Amid- und eines Wasserstoffatoms des hinzugeetretenen Acetons als Wasser ausgeschieden würde, so würde die Constitution des Triacetonamins durch andere Structurformeln auszudrücken sein, deren Unwahrscheinlichkeit bis zu der vorliegenden Arbeit zwar dargethan, deren Unmöglichkeit aber nicht streng erwiesen war.

Alle diese Structurformeln weisen aber eine Endgruppe $\text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (Acetyl) auf und diese müßte bei der Oxydation in Essigsäure oder Ameisensäure übergegangen sein. Eine neun Atome Kohlenstoff enthaltende Imidsäure hätte also, wenn eine derselben wirklich die wahre Structur des Triacetonamins ausdrückte, dadurch nicht entstehen können.

Vorliegende Arbeit liefert also den strengen Beweis, daß die Structur des Triacetonamins allein durch die oben mit 1) bezeichnete Formel ausgedrückt werden darf.

Es bleibt mir schliesslich nur noch übrig, mich darüber auszusprechen, wodurch bei der Oxydation des Triacetonamins die Bildung der Amidodimethylpropionsäure bedingt ist.

Ich halte sie für ein weiteres Oxydationsproduct der Imido-dimethyllessig-dimethylpropionsäure, obgleich ich freilich den Beweis für diese Ansicht wegen Mangel an Material noch nicht habe beibringen können. Es scheint mir indessen kaum möglich daran zu zweifeln, um so weniger, als dadurch zugleich die Bildung der bei der Oxydation des Triacetonamins beobachteten geringen Menge flüchtiger Säuren ihre Erklärung finden würde.

Zum Schluss sei es mir gestattet, Herrn Apotheker Schubert, welcher als mein Privatassistent mir bei Ausführung der vorstehenden Arbeit zur Basis dienenden Versuche seine eifrige Hülfe gewährt hat, meinen besten Dank öffentlich auszusprechen.

Halle, den 2. März 1879.

103. Chromsaure Salze des Triacetonamins; von *Demselben*.

Saures chromsaures Triacetonamin.

Bei Gelegenheit der vorstehenden Untersuchung hatte ich schwefelsaures Triacetonamin mit saurem chromsauren Kali in so viel heissen Wassers gelöst, daß nicht nur ersteres, sondern auch letzteres beim Erkalten gelöst bleiben mußte. Es entstanden dessenungeachtet beim Erkalten orangerothe Kry-