einfach daraus, dafs mit Kalilösung kurze Zeit geschütteltes käufliches Aceton, mit Schwefelsäure neutralisirt, abdestillirt und dann lange Zeit mit Kalilösung in Berührung gelassen, ammoniakalische Dämpfe ausstöfst, welche man durch verdünnte Schwefelsäure absorbiren lassen kann. Die daraus erzeugte salzsaure Verbindung liefert mit Platinchlorid theils Platinsalmiak, theils gröfsere prismatische Krystalle einer anderen Platinverbindung, welche in zur Analyse genügender Menge mir leider nicht zu Gebote standen.

Schliesslich will ich nicht unbemerkt lassen, dafs das aus der krystallisirten Verbindung mit saurem schwefligsaurem Natron dargestellte reine Aceton, wie zu erwarten, mit Kalilösung keine alkalisch reagirenden Dämpfe entwickelte.

Halle, den 30. Juni 1873.

70) Ueber die Darstellung des Alanins mittelst
Cyankalium und einen dabei als Nebenproduct
erhaltenen Körper (Lactylharnstoff);

von *W. Heintz*.

(Hierzu Tafel I.)

Nach *Strecker's* Vorschrift *) zur Darstellung des Alanins werden wässrige Lösungen von Aldehydammoniak und Blausäure in dem Verhältnifs von 2 Gewichtstheilen von jenem auf 1 Gewichtstheil wasserfreier Blausäure vermischt, die Mischung mit Salzsäure im Ueberschufs versetzt und im Wasserbade verdunstet.

Ich habe gefunden, dafs man auch eine recht gute Ausbeute an Alanin erhält, wenn man anstatt Blausäure Cyan-

*) Diese Annalen **75**, 29.

kalium anwendet. Natürlich muß dann zur Reindarstellung des Alanins etwas anders, als Strecker vorschreibt, verfahren werden. Es ist möglich, die Anwendung des Bleioxydhydrats ganz zu umgehen.

Löst man zwei Theile Aldehydammoniak und drei Theile Cyankalium in Wasser, fügt Salzsäure im Ueberschuß hinzu und dampft die Lösung, nachdem sie einige Tage gestanden hat, im Wasserbade ein, so krystallisirt viel Chlorammonium und Chlorkalium aus, und die davon getrennte syrupartige Mutterlauge enthält das salzsaure Alanin. Sie wird mit Hülfe von mit etwas Aether versetztem starkem Alkohol von dem größten Theil des Chlorkaliums und Chlorammoniums getrennt. Darauf wird der Aether haltende Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Ammoniak übersättigt und mittelst Alkohol unreines, natürlich Salmiak enthaltendes Alanin ausgeschieden.

Daraus kann das Alanin leicht rein erhalten werden, wenn man es mit Salzsäure eindunstet, den Rückstand mit Aether enthaltendem Alkohol extrahirt, die Hauptmenge des Aethers bei gelinder Wärme abdestillirt und zu der heißen alkoholischen Lösung wässeriges Ammoniak hinzufügt. Die Menge desselben darf nicht zu klein sein, weil sonst beim Erkalten neben Alanin auch Salmiak krystallisiren würde, aber auch nicht zu groß, weil dann auch das Alanin gelöst bleiben würde. Man thut wohl, zunächst zu der lauwarmen Flüssigkeit nur so viel Alkohol hinzuzusetzen, daß die an der Oberfläche sich zuerst bildende Trübung beim Umrühren mit größter Leichtigkeit verschwindet.

Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle werden abgesogen und gepreßt. Aus der Mutterlauge kann durch Abdestilliren des Ammoniaks und Alkohols, Verdunsten mit Salzsäure bis zum Syrup, Extrahiren mit Aetheralkohol u. s. w. noch mehr Alanin gewonnen werden.

Durch Thierkohle kann das Alanin, wenn es noch gefärbt erscheinen sollte, leicht blendend weifs erhalten werden. Das Umkrystallisiren geschieht am Besten aus der warmen wässerigen Lösung durch Zusatz von Alkohol. Hat man das richtige Verhältnifs der beiden Lösungsmittel zu dem Alanin getroffen, so krystallisirt letzteres beim Erkalten in glänzenden nadelförmigen Krystallen.

Nach dieser Methode wird nicht alles Aldehydammoniak in Alanin umgewandelt. Die alkoholische Flüssigkeit, welche von dem Salmiak enthaltenden Alanin getrennt worden ist, enthält mehrere Körper gelöst, von denen ich aber nur einen im reinen Zustande habe darstellen können. Ich erhielt ihn, als ich den Versuch machte, Milchsäure in jener Flüssigkeit aufzufinden.

Zu dem Ende wurde dieselbe zur möglichsten Entfernung von Kali und Ammoniak mit Schwefelsäure gefällt, der Alkohol von dem Filtrate abdestillirt, aus dem Rückstande mit Silberoxyd das Chlor, aus dem Filtrat mit Schwefelwasserstoff das Silber, dann durch Kochen mit einem geringen Ueberschufs von Barythydrat ein kleiner Rest von Ammoniak, endlich mit Schwefelsäure genau der Baryt abgeschieden. Durch Verdunsten des Filtrats blieb ein syrupartiger Rückstand, der in Alkohol sich unter Zurücklassung einer nur kleinen Menge Alanin löste, welche Lösung durch Zusatz von Aether einen braunen Syrup absetzte. Die davon getrennte alkoholisch-ätherische Lösung konnte Milchsäure enthalten.

Nach Abdestilliren des Aethers und Alkohols sättigte ich defshalb die saure Flüssigkeit mit Kalk. Bei längerem Stehen der zum dünnen Syrup abgedampften Lösung bildeten sich darin lange nadelförmige Krystalle, die durch Pressen und Umkrystallisiren sich leicht reinigen liefsen.

Schon der Umstand, dafs diese Substanz in deutlichen Krystallen anschiefst, beweist, dafs sie aus milchsaurem Kalk

nicht bestehen kann. Außerdem lehrte aber ein Versuch, daß sie ohne Rückstand verbrennt, also gar keine fixe Basis enthält.

Aus der in der Kälte allmählig verdunstenden Lösung krystallisirt dieselbe in großen farblosen Krystallen, die an der Luft leicht verwittern und sich mit einem weissen Pulver überziehen. Die Form der Krystalle läßt sich deshalb schwer bestimmen. Entstehen die Krystalle in der heißen Flüssigkeit, während sie sich abkühlt, so bilden sie weisse, harte, aus concentrisch gruppirten mikroskopischen Nadeln bestehende Krystalldrusen, welche nicht verwittern, also wasserfrei sind. Sie verlieren in der That bei 100 bis 110° nicht an Gewicht.

Die Analyse der großen Krystalle ergab Folgendes :

- I. 0,4231 Grm. verloren bei 100° 0,0577 Wasser.
- II. 0,3400 Grm. verloren bei 100° 0,0458 Wasser.
- III. 0,3127 Grm. verloren bei 100° 0,0426 Wasser.
- IV. 0,354 Grm. verloren bei 100° 0,0485 Wasser.
- V. 0,300 Grm. der wasserfreien Substanz gaben 0,4695 Kohlensäure und 0,1545 Wasser.
- VI. 0,299 Grm. gaben 0,468 Kohlensäure und 0,1540 Wasser.
- VII. 0,2425 Grm. gaben 0,3754 Kohlensäure und 0,1172 Wasser.
- VIII. 0,2217 Grm. der wasserfreien Substanz gaben 0,3749 Platin.
- IX. 0,2617 Grm. der wasserfreien Substanz gaben 0,4432 Platin.

In 100 Theilen :

	Gefunden					Berechnet	
	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.		
Kohlenstoff	42,68	42,69	42,22	—	—	42,11	4 C
Wasserstoff	5,72	5,72	5,37	—	—	5,26	6 H
Stickstoff	—	—	—	24,00	24,02	24,56	2 N
Sauerstoff	—	—	—	—	—	28,07	2 O
						100,00.	

Das bei den Analysen V und VI erhaltene Wasser reagirt sauer und war Salpetersäure darin bestimmt nachzuweisen. Dadurch erklärt sich das geringe Zuviel von Kohlenstoff und Wasserstoff. Die Formel für diesen Körper kann daher sein

C^2H^3NO oder ein Multiplum davon. Aus dem Wassergehalt ergibt sich die Formel $C^4H^6N^2O^2 + H^2O$, welche 13,64 pC. Wasser verlangt. Gefunden sind 13,64, 13,47, 13,63 und 13,70 pC.

Diese Substanz krystallisirt in rhombischen Prismen, deren scharfe Kante mit dem Winkel (S : S) von $42^\circ 30'$ eine Abstumpfungsfläche A trägt, welcher parallel die Krystalle leicht spaltbar sind, und auf welche die vordere wie die hintere schiefe Endfläche gerade aufgesetzt ist.

Die Endflächen schneiden sich (P : P) unter einem Winkel von ca. 137° , diese und die Abstumpfungsfläche der scharfen Prismenkante (P : A) unter einem Winkel von $111^\circ 30'$.

Dieser Winkel war schwer genau zu messen wegen Gestreiftheit der Abstumpfungsfläche der scharfen Prismenkante. Prismenflächen und schiefe Endfläche (S : P) schneiden sich unter einem Winkel von $97^\circ 30'$.

Der Habitus der Krystalle wird durch die Zeichnungen Fig. 1 und 2 Taf. I. wiedergegeben. Fast immer ist die eine Endfläche bedeutend stärker ausgebildet als die andere, und namentlich dann, wenn der Krystall wie bei b in der Richtung der Hauptaxe sich nur wenig entwickelt hat.

Die entwässerten Krystalle schmelzen gegen $140^\circ C.$ und sublimiren bei etwas höherer Temperatur, etwa bei $160^\circ C.$, langsam in kleinen Krystallkörnern. Dabei bräunt sich indessen die geschmolzene Masse allmähig. Beim Erhitzen im Reagirglas bis zum Sieden tritt die Bräunung noch deutlicher ein, und ein Theil der Substanz setzt sich in Form concentrisch gruppirter Nadeln, ein anderer als Flüssigkeit ab. Letztere erstarrt allmähig zu einer durchsichtigen Masse, die beim

*) Obige Messungen, die wegen nicht genügender Spiegelung der an der Luft bald trübe werdenden Flächen nicht ganz genau geschehen konnten, sind von Herrn stud. phil. Hahn ausgeführt worden.

Reiben weißlich und undurchsichtig und von der geriebenen Stelle aus allmählig durch die ganze Masse krystallinisch wird.

Der Geschmack ist eigenthümlich bitterlich.

In Wasser und Alkohol ist diese Substanz leicht löslich. Auch Aether löst sie auf, jedoch ungleich schwieriger. Gegen Lakmuspapier verhält sie sich indifferent.

Ein Körper von obiger Zusammensetzung kann sich aus Aldehyd und Blausäure unter Wasseraufnahme nicht bilden. Eine so entstandene Substanz müßte zwei Wasserstoffatome mehr enthalten. Die Vermuthung lag daher nahe, daß das in dem käuflichen Cyankalium enthaltene cyansaure Kali die Bildung des analysirten Körpers bedingt habe. Denn 1 Mol. Aldehyd, 1 Mol. Blausäure und 1 Mol. Cyansäure würden, wenn sie sich mit einander verbinden, einen Körper erzeugen von der Zusammensetzung $C^4H^6N^2O^2$.

Ein solcher Körper ist von Urech *) aus der durch Einwirkung von schwefelsaurem Alanin auf cyansaures Kali erhaltenen Lacturaminsäure durch Erhitzen bis 140° C. dargestellt worden. Es ist der Lactylharnstoff. Die Verschiedenheit der Angaben Urech's über die Eigenschaften des Lactylharnstoffs von den meinigen über den eben beschriebenen Körper haben mich veranlaßt, den Gegenstand weiter zu verfolgen.

Um zunächst zu untersuchen, ob sich letztere Substanz bei gleichzeitiger Einwirkung von Cyansäure, Blausäure und Aldehyd im Entstehungsmoment bildet, wurden die Lösungen ungefähr äquivalenter Mengen Cyankalium, Kaliumcyanat und Aldehydammoniak mit einander gemischt und die Mischung sehr allmählig mit verdünnter Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt. Die Mischung wurde verdunstet und das schwefelsaure Kali möglichst durch Krystallisation

*) Diese Annalen **165**, 99.

entfernt. Darauf ward mit Ammoniak übersättigt und möglichst zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Alkohol ausgekocht. Die Alkohollösung ward wiederum verdunstet, was dabei sich ausschied, mit Alkohol, dem $\frac{1}{6}$ seines Volumens Aether beigegeben war, gewaschen und gepresst und die letzte syrupartige Mutterlauge mit demselben Gemisch versetzt, wodurch noch mehr der krystallisirbaren Substanz sich ausschied. Ich erhielt so eine bedeutende Menge dieses Körpers, welcher sich bei dem Umkrystallisiren als identisch mit dem oben beschriebenen erwies. Durch das Resultat dieses Versuchs ist die Mitwirkung der Cyansäure bei Bildung desselben erwiesen.

Er entsteht durchaus analog, wie nach Urech's *) Angabe, der Acetonylharnstoff aus Aceton, Cyankalium, Kaliumcyanat und Salzsäure. Dafür sprechen auch Resultate der angestellten Versuche, Spaltungsproducte dieses Körpers zu erzeugen.

In Betreff des Verhaltens des Barythydrats zu dem Lactylharnstoff habe ich Folgendes beobachtet. Kocht man denselben mit Barytwasser im Ueberschufs, so entwickelt sich Ammoniak nur spurweise, selbst wenn man die Mischung so weit einkocht, dafs der Rückstand beim Erkalten erstarrt. Erhitzt man aber reines krystallisirtes Barythydrat mit demselben, so beginnt, sobald die Temperatur der Mischung wesentlich über 100° , etwa bis 130° C. gestiegen ist, lebhaft Ammoniakentwicklung. Steigert man die Temperatur bis 145° C., so hört schliesslich die Ammoniakentwicklung auf. Beim Auflösen der nun fest gewordenen Masse in Wasser bleibt ein bedeutender Rückstand, welcher aus reinem kohlensaurem Baryt besteht. Wird die wässerige Lösung mit Kohlensäure behandelt und gekocht, so enthält die von dem gebildeten

*) Diese Annalen **164**, 264.

kohlensauen Baryt abfiltrirte Flüssigkeit nur Spuren von Baryt und wenn man diese durch ein Minimum Schwefelsäure entfernt hat, so resultirt beim Verdunsten der Flüssigkeit eine weißse, süß schmeckende, krystallisirbare Substanz mit allen Eigenschaften des Alanins. Kupferoxydhydrat namentlich wird von der Lösung dieses Körpers mit tief blauer Farbe aufgelöst und aus der Lösung krystallisirt die Kupferverbindung vollkommen mit den Eigenschaften und namentlich auch mit der Krystallform des Alaninkupfers heraus. In letzterem habe ich den Wasser- und Kupfergehalt bestimmt und gefunden :

0,2052 Grm. der lufttrockenen, bei 105° C. getrocknet an Gewicht nicht verlierenden Substanz hinterließen 0,0630 Kupferoxyd, entsprechend 30,70 pC.

0,2947 Grm. derselben Substanz verloren bei 120° C. nicht wesentlich an Gewicht, bei 130° aber 0,0204 = 6,92 pC. Das daraus erhaltene Kupferoxyd betrug 0,0911 = 33,21 pC. der wasserfreien Verbindung.

Die Krystalle des Alaninkupfers enthalten 7,00 pC. Krystallwasser und hinterlassen geglüht 30,85 pC. Kupferoxyd. Das wasserfreie Alaninkupfer liefert geglüht 33,18 pC. Kupferoxyd.

Obleich nach Strecker's Angabe das Alaninkupfer seinen Wassergehalt schon bei 120° C. abgeben soll, die untersuchte Substanz aber selbst bei 125° C. denselben zurückhält, so finde ich darin doch keinen Grund daran zu zweifeln, dafs die aus dem Lactylharnstoff entstandene Substanz Alanin sei, weil ich mich überzeugt habe, dafs auch die Kupferverbindung des auf gewöhnliche Weise dargestellten Alanins bei 120° C. das Wasser nur äußerst langsam abgibt, leicht und schnell erst bei etwa 130° C. Durch Erhitzen des Lactylharnstoffs mit Barythydrat bis 145° C. zerfällt derselbe hiernach unter Aufnahme von Wasser in kohlensaures Ammoniak und Alanin.

Dieselbe Zersetzung findet statt, wenn man Lactylharnstoff sehr lange am Rückflusskühler mit Barythydrat kocht. Bei meinem Versuch waren indessen 2 Grm. desselben nach

24stündigem Kochen zwar zum größten Theil, aber doch nicht vollständig zersetzt. Das hierbei erhaltene, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Alanin lieferte bei der Elementaranalyse folgende Zahlen :

0,2266 Grm. gaben 0,3339 Kohlensäure und 0,1637 Wasser.

	Gefunden	Berechnet	
Kohlenstoff	40,19	40,45	3 C
Wasserstoff	8,03	7,87	7 H
Stickstoff	—	15,73	N
Sauerstoff	—	35,95	2 O
		100,00.	

Kocht man Lactylharnstoff nur eine halbe Stunde mit Barythydrat, fällt dann den Baryt durch Kohlensäure und dampft die Lösung ein, so bleibt ein syrupartiger Rückstand, der im Wasser leicht löslich ist und dessen Lösung auf Zusatz von Alkohol gefällt wird. Der Niederschlag ist eine klebrige, ganz unkrystallinische Masse, die mit starkem Alkohol angerieben in ein weißes Pulver übergeht, welches mit Alkohol gewaschen, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet werden und dann an der Luft liegen kann, ohne von Neuem zusammenzukleben. Es ist der lacturaminsaure Baryt.

Bei 105 bis 110° C. getrocknet erleidet dieses Salz einen merklichen Gewichtsverlust, der aber zu gering ist, um ihn auf entweichendes chemisch gebundenes Wasser schieben zu können. Wird aber das so getrocknete Salz auf 140° erhitzt, so nimmt sein Gewicht sehr langsam nochmals ab.

0,3238 Grm. des bei 110° nicht mehr Gewichtsverlust erleidenden Salzes verloren 0,0148 Wasser und hinterließen geglüht nach Behandlung des schwach alkalisch reagirenden Rückstandes mit kohlensaurem Ammoniak 0,1529 kohlensauen Baryt. Das Salz enthält also 32,80 pC. Baryum und 4,57 pC. Wasser. Die ein Molecul Wasser bindende lactyluraminsaure Baryterde muß enthalten 32,85 pC. Baryum und 4,32 pC. Wasser.

Wird der lacturaminsaure Baryt durch die äquivalente Menge verdünnter Schwefelsäure heiß zersetzt, so krystalli-

sirt beim Erkalten der filtrirten Flüssigkeit selbst bei starker Verdünnung der Lösung Lacturaminsäure in kleinen Krystallen heraus, die als rhombische Prismen mit gerader Endfläche erscheinen. Die Säure ist, wie Urech sie beschreibt, in kaltem Wasser nicht gerade leicht, in kaltem Alkohol schwer, in Aether nicht löslich. In heissem Alkohol ist sie etwas löslicher als in kaltem. Beim Erkalten solcher gesättigten Lösung scheidet sie sich in Form rechtwinkliger Täfelchen aus. Ihren Schmelzpunkt fand ich, wie Urech, bei 155° C.

Mit Kupferoxyd bildet sie ein in Wasser leicht lösliches, amorphes, smaragdgrünes, in Wasser mit blauer Farbe lösliches Salz. Das Bleisalz ist ebenfalls in Wasser löslich, und diese Lösung hinterläßt es beim Verdunsten als farblose krystallinische Kruste oder als Kugeln, welche aus mikroskopischen concentrisch gruppirten prismatischen Krystallen bestehen, deren aus den Kugeln hervorragende Enden durchsichtig sind. Das Silbersalz ist in Wasser nicht ganz leicht löslich und setzt sich langsam und allmähig aus einer Mischung von concentrirten Lösungen von einem neutralen lacturaminsauren Salz und von salpetersaurem Silber ab. Die Krystalle, welche sich bei meinem Versuch bildeten, entsprachen vollkommen der von Urech gegebenen Beschreibung, nur habe ich auch viele einzelne nadelförmige Krystalle beobachtet.

Hiernach ist nicht daran zu zweifeln, daß die großen Krystalle, aus denen durch Einwirkung von Barythydrat zunächst Lacturaminsäure, später Alanin entsteht, Lactylharnstoff sind. Aber ich glaube eben so wenig zweifeln zu dürfen, daß sie identisch sind mit der von Urech unter diesem Namen beschriebenen Substanz, obgleich dieser von der Fähigkeit derselben, mit Wasser so schön zu krystallisiren, nichts angiebt und ihr einen Schmelzpunkt von 125° C. zuschreibt. Erstere Eigenschaft mag Urech nicht erkannt haben, weil er die Lösung seines Lactylharnstoffs nicht der Verdunstung in

trockner Luft überlassen hat; in Betreff letzterer liegt entweder ein Druckfehler vor, oder Urech hat die nicht gehörig entwässerte Substanz der Schmelzpunktbestimmung unterworfen. Ein Versuch hat mich überzeugt, dafs dann allerdings die Schmelzung bei niedrigerer Temperatur eintritt.

Schliesslich sei mir gestattet, meine Beobachtungen über das Verhalten des Lactylharnstoffs zu Silberoxyd und zu salpetersaurem Silber anzuführen.

Wie der Acetonylharnstoff verbindet sich der Lactylharnstoff bei Gegenwart von Wasser mit Silberoxyd zu einer fast ganz unlöslichen Verbindung, die in Ammoniak löslich ist und aus dieser Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Salpetersäure als ein weisses Pulver gefällt werden kann. Bei 100° C. verliert diese Verbindung nicht an Gewicht und ihre Zusammensetzung wird durch die Formel $C^4H^5AgN^2O^2$ ausgedrückt, denn sie enthält 48,90 pC. Silber; 0,1914 Grm. hinterliessen geglüht 0,0936 Silber, während die Rechnung nach dieser Formel 48,87 pC. verlangt.

Mit salpetersaurem Silber scheint der Lactylharnstoff sich nicht zu verbinden. Denn wenn man äquivalente Mengen dieser beiden Körper in Wasser löst und die Lösung verdunsten läfst, so bleibt ein weifser krystallinischer Rückstand, der theils aus nadelförmigen, theils aus blätterigen Krystallen besteht, und reibt man denselben mit wenig Wasser zusammen, so dafs ein Theil davon sich löst, so enthält der ungelöst gebliebene abgepresste Theil, bei 100 bis 110° getrocknet, nur wenige Procente Silber. Ich fand 6,8, während eine Verbindung äquivalenter Mengen Lactylharnstoff und salpetersauren Silbers 38,03 Procent Silber enthalten müfste.

Halle, den 6. Juli 1873.