

240. J. Plöchl und W. Loë: Ueber Nitro- und Sulfoderivate der Phenylamidoessigsäure.

(Eingegangen am 18. April; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Phenylalanin nimmt wie Erlenmeyer und Lipp¹⁾ gezeigt haben, beim Nitriren und Sulfuriren die Nitro- und Sulfoxygruppe fast ausschliesslich in der Parastellung zur Seitenkette auf. Es schien uns nun einiges Interesse zu bieten, die Nitro- und Sulfoderivate der Phenylamidoessigsäure (Phenylglycocoll), d. i. des nächst niederen Homologen des Phenylalanins, darzustellen und zu untersuchen.

Radziszewski²⁾ und später Baeyer³⁾ erhielten bekanntlich bei der Nitrierung der Phenyllessigsäure neben der Orthonitrosäure auch viel von der Paraverbindung. Es schien daher nicht unwahrscheinlich, dass man auch bei Nitrierung des Phenylglycocolls zu Derivaten gelangen würde, welche die Nitrogruppe in derselben Stellung enthielten. Die Versuche haben jedoch gezeigt, dass sowohl die Nitro- als Sulfoxygruppe lediglich sich in die Metastellung zur Seitenkette begeben.

Metanitrophenylamidoessigsäure,



Die Nitrierung der Phenylamidoessigsäure wurde in ähnlicher Weise ausgeführt, wie es Erlenmeyer und Lipp für das Phenylalanin angegeben. Das Phenylglycocoll⁴⁾ wurde in concentrirter Schwefelsäure gelöst und zur abgekühlten Lösung die berechnete Menge concentrirter Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.5 langsam zufließen gelassen. Nachdem die Lösung noch einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur gestanden, wurde sie in Wasser gegeben und die Schwefelsäure durch Bleicarbonat entfernt, das Filtrat dann durch Schwefelwasserstoff entbleit und eingedampft. Die concentrirte wässrige Lösung der Nitrosäure wurde mit Alkohol im Ueberschuss versetzt, wodurch dieselbe grösstentheils abgeschieden wird. Die so gefällte

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 219, 209—220.

²⁾ Diese Berichte III, 648.

³⁾ Diese Berichte XI, 583.

⁴⁾ Die Beschaffung des Phenylglycocolls in grösserer Menge bietet nach der von dem einen von uns angegebenen Methode (diese Berichte XIII, 2118) nicht die geringste Schwierigkeit. Durch wiederholte Versuche haben wir uns überzeugt, dass diese sowohl hinsichtlich der besseren Ausbeute als bequemerer Ausführung den Vorzug vor der Tiemann'schen (diese Berichte XIII, 383) verdient.

Säure stellt feine an beiden Enden zugespitzte seideglänzende Nadeln dar. Sie schmilzt bei 172° unter Zersetzung, ist in Wasser besonders heissem leicht löslich und wird durch Alkohol-Zusatz daraus in der angegebenen Weise gefällt.

Die Analyse der reinen Substanz ergab folgendes Resultat:

Gefunden	Berechnet für	für
		$\begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{NH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$
C 48.81		48.98 pCt.
H 4.20		4.08 »
N 14.01		14.28 »

Die Nitrophenylamidoessigsäure bildet sowohl mit Säuren wie mit Basen Salze. Das Kupfersalz wird erhalten, wenn man eine heisse wässrige Lösung der Säure mit Kupfersalzlösung und dann vorsichtig mit Ammoniak versetzt. Es scheidet sich in concentrisch gruppirten Nadeln von blassblauer Farbe aus. Eine Kupferbestimmung ergab

14.01 pCt. Kupfer, während die Formel $\left(\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{---} \text{CH} \text{---} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{COO} \end{array} \right)_2 \text{Cu}$ 13.91

pCt. Kupfer verlangt.

In Salzsäure ist die Nitrophenylamidoessigsäure leicht löslich und bildet damit ein schön krystallisirendes Salz, welches beim Liegen an der Luft Salzsäure verliert.

Um die Stellung der Nitrogruppe zu ermitteln, mussten Oxydationsversuche ausgeführt werden. Diese Operation wird wesentlich vereinfacht, wenn man die Nitramidosäure zuerst durch Diazotiren in die entsprechende Nitromandelsäure überführt und diese dann der Oxydation sei es mit Permanganatlösung sei es mit Chromsäuregemisch unterwirft.

Es wurde nun sowohl reine Nitrophenylamidoessigsäure in die zugehörige Nitromandelsäure übergeführt und diese dann mit Chromsäuregemisch oxydirt, als auch der in den Mutterlaugen noch enthaltene Theil von Nitrosäure, welcher nicht mehr daraus gewonnen werden konnte, in der gleichen Weise behandelt, um eventuell das Vorhandensein von Nitroverbindungen zu constatiren, welche die Nitrogruppe in anderer Stellung enthielten.

Es ergaben sich jedoch bei der Oxydation in beiden Fällen nur Metanitrobenzaldehyd und Metanitrobenzoesäure, welche beide sowohl durch ihre charakteristischen Eigenschaften, als auch durch die Analyse als solche erkannt und identificirt wurden. Ortho- und Paraverbindungen konnten nicht nachgewiesen werden.

Metanitromandelsäure, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \swarrow \\ \text{CHOH} \end{matrix} \text{COOH}$.

Die Metanitromandelsäure wird erhalten, wenn man die stark verdünnte schwefelsaure Lösung der Nitrophenylamidoessigsäure in der Kälte mit der nöthigen Menge salpetrigsauren Natron versetzt, und allmählig bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung zum Kochen erhitzt. — Durch Ausschütteln der sauren Lösung mit Aether bleibt die Metanitromandelsäure nach dem Verdunsten des letzteren als ein dunkelgefärbtes Oel zurück, welches erst nach längerem Stehen über Schwefelsäure krystallinisch erstarrt. Die Reinigung der so erhaltenen Säure bietet immerhin erhebliche Schwierigkeiten, so dass es uns vorläufig noch nicht gelungen ist ihre Eigenschaften genau und zuverlässig zu bestimmen. Von Oxydationsmitteln wird sie mit der grössten Leichtigkeit angegriffen und hierbei, wie erwähnt, in Metanitrobenzaldehyd bezw. Metanitrobenzoëssäure übergeführt.

Metaamidophenylamidoessigsäure, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \swarrow \\ \text{CHNH}_2 \end{matrix} \text{COOH}$.

Trägt man die Nitrophenylamidoessigsäure portionenweise in ein berechnetes Gemisch von Zinn und (30 pCt.) Salzsäure ein, so findet die Reduktion der Nitrogruppe sofort unter bedeutender Wärmeentwicklung statt. Nach beendeter Reaktion wird die Lösung in viel Wasser gegossen und das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt. Das Filtrat wird dann möglichst rasch zur Trockne verdampft. Der gelbe und braune Rückstand wird mit wenig Wasser aufgenommen, mit Ammoniak schwach übersättigt und mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt. In wenigen Minuten scheiden sich prächtig silberglänzende Blättchen der freien Amidophenylamidoessigsäure aus, welche bei längerem Stehen noch zunehmen, bis die ganze Flüssigkeit davon erfüllt ist. Zur völligen Reinigung der Säure wurde sie wiederholt in heissem, ammoniakalischem Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt. Unter dem Mikroskop betrachtet stellt sie platte Nadeln dar. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 214^0 und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \swarrow \\ \text{CHNH}_2 \end{matrix} \text{COOH}$
C	57.42	57.84 pCt.
H	6.52	6.02 »
N	16.67	16.87 »

Die Diamidosäure liefert sowohl mit Basen als mit Säuren Salze. Das Kupfersalz bildet einen blaugrünen krystallinischen Niederschlag.

Metasulfophenylamidoessigsäure¹⁾, $C_6H_4 \begin{matrix} SO_3H \\ \swarrow \\ CHNH_2 \dots COOH \end{matrix}$

Während das Phenylalanin (l. c.) in schwefelsaurer Lösung durch krystallisirte Nordhäuser Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur fast vollständig sulfurirt wird, tritt die Sulfurirung der Phenylamidoessigsäure erst nach mehrstündigem Erhitzen mit der gleichen Schwefelsäure bei 120° ein. Das Reaktionsprodukt wurde in viel Wasser eingetragen und in der Wärme mit Bleicarbonat so lange versetzt, bis sich etwas Blei in Lösung befand. Nach dem Abfiltriren der heißen Flüssigkeit und Auswaschen des schwefelsauren Bleis wurde die Lösung mit Schwefelwasserstoff entbleit, hierauf zur Krystallisation eingeengt. Die Sulfophenylamidoessigsäure scheidet sich nach einigem Stehen der erkalteten Lösung als ein aus mikroskopisch feinen Nadeln bestehender Krystallbrei aus, welcher abfiltrirt und getrocknet bei der Analyse die für eine Monosulfosäure erforderlichen Werthe ergab.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4 \begin{matrix} CHNH_2 \dots COOH \\ \swarrow \\ SO_3H \end{matrix}$
C	41.37	41.55 pCt.
H	4.07	3.89 »
N	5.95	6.06 »
S	13.93	13.85 »

Die Sulfophenylamidoessigsäure ist, einmal abgeschieden, schwer löslich in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser und bildet übersättigte Lösungen. — Die gesättigte wässrige Lösung wird durch Alkoholzusatz gefällt. In Aether ist sie gleichfalls unlöslich.

Aus den Mutterlaugen konnten durch Einengen noch weitere Mengen dieser Sulfosäure gewonnen werden, welche die gleichen Eigenschaften wie die aus den ersten Krystallisationen erhaltene zeigte.

Trotz mehrfach wiederholter Versuche konnte die Bildung einer isomeren Säure nicht beobachtet werden.

Um die Stellung der Sulfoxygruppe zu ermitteln, wurde sie mit Kali geschmolzen. Die mit Wasser aufgenommene und mit verdünnter Schwefelsäure übersättigte Schmelze wurde etwas erwärmt, um die schweflige Säure zu verjagen, sodann mit Aether extrahirt. — Die vom Phenol durch Behandeln mit verdünnter Sodalösung gereinigte Säure zeigte alle Eigenschaften der Metaoxybenzoësäure, wofür auch die bei der Analyse gefundenen Zahlen stimmten.

München, chemisches Laboratorium d. techn. Hochschule.

¹⁾ Die Sulfurirung der Phenylamidoessigsäure hat Hr. Zwanziger ausgeführt.