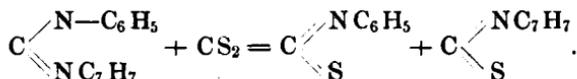


und Schwefelharnstoffe. Schwefelkohlenstoff lässt bei 180—200° aus jedem der Diimide, wie vorauszusehen, zwei Senföle entstehen, nämlich Phenyl- und *p*-Tolylsenfö, andererseits Phenyl- und *o*-Tolylsenfö:



Mit Aminen bilden diese Diimide krystallisirende Guanidine. Dargestellt wurden das unsymmetrische Diphenyl-*p*-tolylguanidin und unsymmetrische Phenyl-di-*o*-tolylguanidin:



Der erste dieser Körper schmilzt bei 126—127°, der zweite bei 112°, wogegen dem symmetrischen Diphenyl-*o*-tolyl- sowie Phenyl-di-*o*-tolylguanidin die Schmelzpunkte 120—121° und 102° zukommen.

Universität Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

### 505. Julius Tafel: Ueber die $\gamma$ -Amidovaleriansäure.

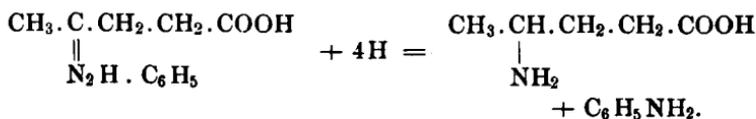
[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 13. August.)

Vor einigen Wochen habe ich über ein Verfahren<sup>1)</sup> berichtet, nach welchem man mit Hülfe der Phenylhydrazinderivate von den einfachen Ketonen und Aldehyden zu entsprechenden Amidoderivaten gelangen kann.

Ich bin damit beschäftigt, meine Versuche auch auf complicirtere, die Carbonylgruppe enthaltende Derivate auszudehnen, und habe auf Veranlassung von Hrn. Prof. Emil Fischer zunächst die Lävulin-säure in Angriff genommen.

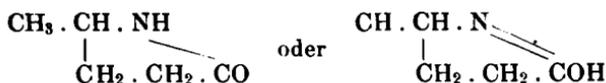
Das Phenylhydrazinderivat derselben liefert bei der Reduction mit Natriumamalgam und Essigsäure in der Kälte die  $\gamma$ -Amidovaleriansäure:



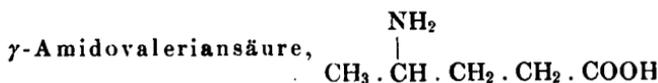
<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 1924.

Da die Isolirung der freien Säure nicht so ganz einfach ist und dennoch schon beim ersten Versuch eine Ausbeute von 50 pCt. der Theorie erreicht wurde, darf die Reaction eine recht glatte genannt werden.

Die  $\gamma$ -Amidovaleriansäure giebt beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt Wasser ab und geht glatt in ein Anhydrid über, welchem wohl eine der beiden Formeln



zukommen mag. Der neue Körper steht demnach in naher Beziehung zu dem Trimethoxyppyrrolidin, welches Hugo Weil<sup>1)</sup> durch Reduction des Anhydridoxytrimethylpyrrolins dargestellt hat. In der That zeigen beide Körper in ihren Eigenschaften eine auffallende Aehnlichkeit.



20 g Phenylhydrazinlävulinsäure wurden in 200 g 96 procentigem Alkohol gelöst und unter tüchtigem Schütteln 700 g 2 $\frac{1}{2}$  procentiges Natriumamalgam in Portionen von 10—20 g eingetragen. Durch Zusatz von Eisessig wurde die Flüssigkeit stets sauer erhalten; zugleich war durch starke Kühlung gesorgt, dass die Temperatur nicht über +15° stieg. Anfangs entweicht bei vorsichtig geleiteter Operation gar kein Wasserstoff. Gegen Ende der Reaction scheidet sich aus der fast farblosen Flüssigkeit viel essigsäures Natron ab.

Das Product wurde mit Natronlauge versetzt, bis es eben feuchtes Lackmuspapier nicht mehr röthete. Dann wurde im Vacuum auf dem Wasserbade völlig zur Trockne verdampft, der zurückbleibende, nach dem Erkalten hart werdende Kuchen gepulvert und zur Entfernung von Anilin mit Aether gewaschen. Die wenig gefärbte Masse ist ein Gemenge von viel essigsäurem Natron mit der freien Amidosäure.

Zur Isolirung der letzteren wurde das Ganze mit einem grossen Ueberschuss von concentrirter Salzsäure behandelt, nach dem Erkalten vom ausgeschiedenen Chlornatrium abfiltrirt, das Filtrat auf dem Wasserbade stark eingeeengt und nochmals mit concentrirter Salzsäure gefällt.

Die salzsäure Lösung hinterliess beim Abdampfen im Vacuum das Hydrochlorat der Amidosäure als braungefärbten Syrup, der nach kurzem Stehen krystallisirte.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 232, 212.

Die wässrige Lösung des Salzes wurde mit überschüssigem Bleioxyd gekocht, nach dem Erkalten filtrirt und abgedampft. Es bleibt ein krystallisirtes, in Wasser äusserst leicht, in Alkohol und Aether nicht lösliches Bleisalz zurück, daneben ein Oel, das noch nicht näher untersucht wurde. Ich habe beide dadurch getrennt, dass ich die concentrirte, wässrige Lösung mit Alkohol und dann vorsichtig mit Aether versetzte. Dabei fällt zuerst der krystallisirende Körper aus.

Das Bleisalz wurde in Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das farblose Filtrat liefert beim Eindampfen weisse Blätter der Amidosäure.

Zur Analyse habe ich dieselbe mehrmals umkrystallisirt, indem ich die concentrirte, wässrige Lösung mit ziemlich viel Alkohol versetzte, von der nach einiger Zeit entstandenen Trübung filtrirte und dann vorsichtig Aether zugab. Es fällt die Säure als Oel aus, das nach kurzer Zeit zu völlig weissen, spröden Krystalldrusen erstarrt.

	Gefunden		Ber. für $C_5H_{11}NO_2$
C	51.65	—	51.28 pCt.
H	9.67	—	9.40 „
N	11.60	11.62	11.97 „

Die  $\gamma$ -Amidovaleriansäure ist in Wasser sehr leicht löslich, die Lösung reagirt neutral. Alkohol fällt die Säure aus der ganz concentrirten wässrigen Lösung erst bei längerem Stehen. Die krystallisirte Säure löst sich in Alkohol fast nicht und ist in Aether, Ligroïn und Benzol unlöslich. Sie schmilzt bei  $193^{\circ}$  (uncorr.). Bei stärkerem Erhitzen verflüchtigt sie sich vollständig und geht in das Anhydrid über.

Das Hydrochlorat der Amidosäure bleibt als farblose, strahllich krystallinische Masse zurück, wenn die salzsaure Lösung abgedampft wird. Es löst sich in Alkohol ziemlich leicht und wird daraus durch Aether in glänzenden Blättern gefällt.

Gegen concentrirte Salzsäure sowohl als gegen kochende Natronlauge ist die Amidosäure völlig beständig.

#### $\gamma$ -Amidovaleriansäureanhydrid, $C_5H_9NO$ .

Die  $\gamma$ -Amidovaleriansäure oder das Gemenge derselben mit Chlornatrium wird im Oelbade auf  $250-260^{\circ}$  erhitzt, bis nichts mehr übergeht. Das Destillat scheidet auf Zusatz von viel kohlen saurem Kali ein Oel ab, das mit Aether aufgenommen wird. Die ätherische Lösung wird mit kohlen saurem Kali getrocknet und destillirt. Das Anhydrid geht unter einem Druck von 743 mm bei  $248^{\circ}$  unzersetzt über (Faden ganz im Dampf) und erstarrt in einer Kältemischung rasch zu prächtigen, farblosen Krystallen.

Die Verbindung ist in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und warmem Ligroïn sehr leicht löslich. Sie zieht an der Luft gierig Wasser an und zerfliesst in wenigen Augenblicken.

Die zweimal destillirte Substanz gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_5H_9NO$
C	60.80	60.61 pCt.
H	9.21	9.09 „
N	13.95	14.14 „

Wird die wässrige Lösung des Körpers mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Natriumnitrit versetzt, so färbt sie sich intensiv gelb. Aether entzieht ihr eine Nitrosoverbindung, welche beim Abdunsten im Vacuum als ein gelbes, eigenthümlich riechendes Oel zurückbleibt. Dasselbe zeigt die Liebermann'sche Farbenreaction. Das Nitrosoproduct konnte bisher nicht zum Erstarren gebracht werden, weshalb auf eine Analyse verzichtet wurde.

Bei der Zinkstaubdestillation erhielt ich aus dem  $\gamma$ -Amidovaleriansäureanhydrid ein in Wasser nicht sehr leicht lösliches Oel, welches alle Pyrrolreactionen in ausgezeichneter Weise liefert. Dasselbe enthält also wohl Methylpyrrol. Diesem sind aber andere Substanzen basischer Natur beigemischt, deren Abscheidung und Trennung in Folge der geringen Ausbeute noch nicht durchgeführt werden konnte.

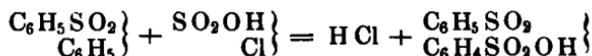
Ich hoffe indess, von dem Anhydrid durch geeignete Behandlung zum Methylpyrrol sowohl als zum Methylpyrrolidin und Methylpyrrolin zu gelangen und möchte mir die ungestörte Bearbeitung dieses Gebietes durch vorliegende Mittheilung sichern.

**506. Robert Otto: Ueber die Metamonosulfonsäure des Sulfobenzids. — Ein Beitrag zur Kenntniss der Sulfonsulfonsäuren.**

[Aus dem chem. Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 2. August.)

Bereits im Jahre 1878 habe ich in Gemeinschaft mit A. Knoll der Gesellschaft kurz mitgetheilt<sup>1)</sup>, dass sich das einfachste Sulfon der aromatischen Reihe mittelst Schwefelsäurechlorhydrins nach Gleichung:



leicht in eine Sulfonsäure verwandeln lässt und mir die ausführliche

<sup>1)</sup> R. Otto und A. Knoll: Einwirkung des Schwefelsäuremonochlorhydrins auf Sulfobenzid; diese Berichte XI, 2075.