

Ihre Eigenschaften stimmen zu dieser Auffassung; das Ammoniak kann z. B. durch mehrstündiges Kochen mit Wasser wieder eliminiert werden, unter Entstehung von ϵ -Naphtholdisulfosäure, oder, unter anderen Bedingungen, Rückbildung ihres Sultons.

Die Verbindung ist daher eine Naphtholsulfamidulfosäure ϵ . Sie führt in den oben erwähnten Patentanmeldungen der Badischen Anilin- und Sodafabrik den Namen Zeta-Naphtholsulfamidulfosäure.

In einer weiteren Mittheilung sollen die von der Naphtholsulfamidulfosäure ϵ sich ableitenden eigenthümlichen Farbstoffe, sowie die α -Naphthylamin- und α -Naphthol- δ -disulfosäure und ihre Derivate einer Besprechung unterzogen werden.

Ludwigshafen, 21. December 1889.

Laboratorium der Badischen Anilin- und Sodafabrik.

595. S. Gabriel: Ueber γ -Amidobuttersäure.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCLXXVIII; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.]

Nach der Beobachtung, dass sich das Halogen des Brompropylphtalimids $C_8H_4O_2:N \cdot CH_2CH_2CH_2Br$ sehr leicht durch OH , SH , SCN ¹⁾, $SeCN$ ²⁾ und NHC_6H_5 ³⁾ ersetzen lässt, wenn man die Bromverbindung mit Kaliumhydrat, -sulfhydrat, -rhodanat, -selenocyanat bezw. Anilin behandelt, durfte man erwarten, durch Anwendung von Kaliumcyanid die entsprechende Cyanverbindung $C_8H_4O_2:N(CH_2)_3CN$, d. i. die Phtalylverbindung des Nitrils der bis jetzt unbekanntem γ -Amidobuttersäure zu gewinnen, welche Säure durch ihre nahen Beziehungen zum Pyrrol resp. dessen Reductionsproducten einiges Interesse verdient.

Indess sind die bereits seit langer Zeit und wiederholt angestellten Versuche, das Brom im Brompropylphtalimid direct durch Cyan zu ersetzen, gescheitert. Kochte man z. B. die Bromverbindung mit einer alkoholisch-wässrigen Cyankaliumlösung, so schied sich zwar bald Bromkalium ab, doch entwich massenhaft Blausäure, so dass also bei Anwesenheit von Wasser das Cyankalium lediglich wie Kalium-

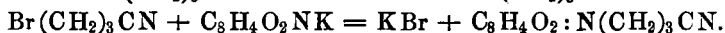
¹⁾ ²⁾ ³⁾ Vergl. die demnächst erscheinenden Arbeiten von Gabriel, Lauer, Baringer und Goldenring.

hydrat einwirkt; schloss man nun, um den schädigenden Einfluss des Wassers zu vermeiden, Wasser völlig aus, so fand anscheinend gar keine Einwirkung statt. Ebenso wenig liess sich eine Reaction beobachten, als man den Bromkörper mit trockenem Cyankalium gemischt bis auf 230° erhitzte; und als man statt des Kaliumsalzes Quecksilbercyanid anwandte, fand zwar gegen 200° eine Einwirkung statt, doch färbte sich die Masse schwarz, so dass also eine tiefere Zersetzung eingetreten war.

Die Gewinnung der erwünschten Cyanverbindung wurde nunmehr auf einem etwas anderen Wege angestrebt. Das Brompropylphthalimid wird bekanntlich aus Trimethylenbromid und Phthalimidkalium nach der Gleichung:



erhalten; es hatte sich unfähig erwiesen, Br gegen CN auszutauschen. Es wurde deshalb versucht, den Ersatz der beiden Halogenatome des Trimethylenbromids in umgekehrter Reihenfolge vorzunehmen, d. h., zunächst Cyan und dann den Phthalimidrest einzuführen, wie es folgende Gleichungen veranschaulichen:



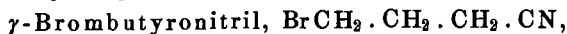
Diese Umsetzungen erfolgen unter folgenden Bedingungen.

Darstellung des γ -Brombutyronitrils, $Br(CH_2)_3CN$.

60 g 96—98procentiges Cyankalium werden in einem 1½ L.-Kolben in 120 ccm lauwarmen Wassers gelöst, mit 200 g Trimethylenbromid versetzt und dann mit so viel lauwarmem, 95procentigem Alkohol (ca. 600 ccm) vermischt, dass die Schichten verschwinden¹⁾. Dann lässt man das Ganze über Nacht an einem warmen Orte (etwa 40°) stehen, wobei reichlich Bromkalium auskrystallisiert, erhitzt darauf den Kolben im Wasserbade am absteigenden Kühler so lange, als noch etwas übergeht, und versetzt schliesslich den Rückstand im Kolben mit Wasser zur Auflösung der Salzmassen, wonach sich ein schweres Oel zu Boden senkt. Letzteres (ca. 60 g) wird abgehoben und fractionirt, wobei zwischen 170—200° ca. 20 g (I), zwischen 200—220° die Hauptmenge, ca. 27 g (II) und von 220—280° etwa 10 g (III) übergehen. I besteht zum grössten Theil aus Trimethylenbromid, III wesentlich aus Trimethylen-dicyanid (Siedepunkt 276°). Beide geben bei wiederholter Fractionirung noch etwa 3 g der zwischen 200—220° siedenden Fraction (II), so dass der Ertrag der Mittelfraction circa

¹⁾ Als man eine Mischung von Trimethylenbromid und trockenem, reinem Kaliumcyanid erhitzte, war selbst nach 7stündigem Kochen noch keine Umsetzung zu bemerken.

30 g beträgt. Letztere siedet unter geringer Bromwasserstoffentwicklung der Hauptmenge nach um 205°; sie besteht wesentlich aus

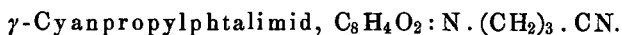


wie eine von Hrn. C. Avenarius ausgeführte Brombestimmung:

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_6\text{BrN}$	Gefunden
Br 54.05	54.79 pCt.

und das im folgenden geschilderte Verhalten der Substanz zeigen.

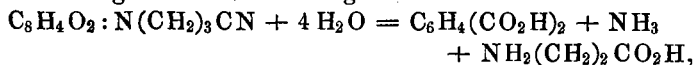
γ -Brombutyronitril und Phtalimidkalium setzen sich, wenn man sie in äquimolekularen Mengen vermischt und dann im Oelbade $\frac{1}{2}$ —1 Stunde lang auf 150° erhitzt, vollständig um unter Abscheidung von Bromkalium. Der entstandene, zähflüssige Syrup erstarrt beim Erkalten zu einer harten Masse; sie wird durch Kochen mit Wasser von anhaftendem Bromkalium befreit, wobei sie zu einem Oele schmilzt. Nach dem Erkalten des Wassers wird das wiedererstartete Oel sammt den aus dem heissen Wasser wieder abgeschiedenen Antheilen der Substanz abfiltrirt und ist alsdann für die unten beschriebene Umsetzung hinreichend rein. Der zur Analyse bestimmte Antheil wurde durch Umkrystallisiren aus siedendem Aether gereinigt, bildete alsdann wasserklare, rhombische Krystalle, schmolz bei 80.5—81.5°, löste sich leicht in den üblichen heissen Lösungsmitteln, merklich in siedendem Wasser, aus dem es sich beim Erkalten zunächst als Emulsion abschied, und erwies sich bei der Analyse als das erwartete



Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden
N 13.08	13.04 pCt.

Die nämliche Verbindung lässt sich gewinnen, wenn man statt des γ -Brombutyronitrils das γ -Chlorbutyronitril von Henry¹⁾ mit Phtalimidkalium auf 150—180° erhitzt und das Product ebenso, wie oben angegeben, behandelt.

Die Zerlegung der Phtalylverbindung durch Salzsäure vollzieht sich gemäss der Gleichung:



wenn man die (rohe) Phtalylverbindung (10 g) mit etwa 27 procentiger Salzsäure (100 ccm) 3 Stunden lang am Rückflusskühler kocht; im Verlaufe dieser Zeit geht die anfangs geschmolzene Substanz völlig in Lösung. Letztere wird nach dem Erkalten von der auskrystallisirten Phtalsäure abfiltrirt, das Filtrat durch Eindampfen auf dem Wasserbade von ungebundener Salzsäure befreit und die verbliebene Salzmasse, welche aus Salmiak und salzsaurer Amidosäure besteht, zur

¹⁾ Bull. soc. chim. 45, 341.

Verjagung des Ammoniaks mit überschüssigem Barytwasser gekocht. Aus der nunmehr ammoniakfreien Flüssigkeit fällt man in der Siedehitze durch Schwefelsäure den Baryt bis auf Spuren aus, filtrirt, dampft das Filtrat auf dem Wasserbade ein, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, schlägt die Salzsäure durch Silberoxyd nieder und entfernt im Filtrat vom Chlorsilber die geringen Mengen gelösten Silbers durch Schwefelwasserstoff. Die Lösung giebt nach dem Einengen auf dem Wasserbade einen schwach bräunlich gefärbten, theilweise krystallinischen Rückstand, welchen man in wenig Wasser löst und dann mit dem mehrfachen Volumen Holzgeist versetzt; filtrirt man jetzt von geringen Mengen einer weissen Abscheidung ab und mischt dem Filtrat warmen Aether bis zur beginnenden Trübung zu, so scheidet sich bald in schneeweissen Krystallblättchen

γ -Amidobuttersäure, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$

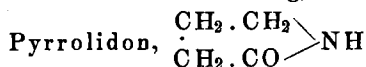
ab. Aus den Analysen ergeben sich nach Abzug einer geringen (etwa 1.2 pCt. betragenden) Aschenmenge folgende Werthe:

	Berechnet	Gefunden		
	für $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2$	I.	II.	
C	46.60	46.44	—	pCt.
H	8.74	9.05	—	»
N	13.59	—	13.66	»

Die Säure ist sehr leicht löslich in Wasser und schmilzt bei 183 bis 184° unter Aufschäumen zusammen; sie verliert dabei die Elemente des Wassers. Um diese Wasserabspaltung zu vervollständigen, erhitzt man die Säure im Kölbchen auf 200° so lange, als noch unter Schäumen Wasser abdestillirt; die völlig klare, im Kölbchen verbliebene Flüssigkeit wird jetzt stärker erhitzt, worauf bei 245° ein farbloses Oel destillirt. Dasselbe besitzt die Formel $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}$:

	Berechnet	Gefunden		
	für $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}$	I.	II.	
C	56.47	56.71	—	pCt.
H	8.24	8.50	—	»
N	16.47	—	16.87	»

Nach den Beobachtungen, welche J. Tafel¹⁾ an der γ -Amidosäure und C. Schotten²⁾ an der δ -Amidovaleriansäure gemacht haben, ist es wohl kaum zweifelhaft, dass das vorliegende Anhydrid der δ -Amidobuttersäure die Imidoverbindung, d. h.



darstellt.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2414; XX, 249; XXII, 1860.

²⁾ Diese Berichte XXI, 2235.

Das Pyrrolidon erstarrt beim Abkühlen zu einer farblosen, faserigen Krystallmasse, welche bei 25—28° schmilzt und besonders beim Erwärmen ähnlich dem Acetamid riecht. Die Substanz löst sich sehr leicht in Wasser.

Die wässrige Lösung des Pyrrolidons reagirt neutral. Eine concentrirte, wässrige Lösung, welche mit Salzsäure versetzt ist, giebt mit Platinchlorid und Goldchlorid schön krystallisirte, ziemlich wasserlösliche Doppelsalze, und zwar fällt das Goldsalz zunächst als gelbes Oel aus, welches nach kurzer Zeit zu einem citronengelben Brei erstarrt und aus lauwarmem Wasser umkrystallisirt werden kann.

An feuchter Luft zerfließt das feste Pyrrolidon, um bald darauf wieder zu Krystallen zu erstarren. Dieselben Krystalle entstehen auch, wenn man geschmolzenes Pyrrolidon mit wenig Wasser verrührt, und treten bei langsamer Bildung in schönen rhombischen oder gestreckten, sechsseitigen Tafeln auf, welche bei 35° schmelzen; über Schwefelsäure zerfließen diese Krystalle wieder, indem sie unter Wasserabgabe in Pyrrolidon zurück gehen; der für die Analyse bestimmte Antheil der Substanz wurde deshalb an der Luft bis zur Gewichtsconstanz getrocknet; dabei ergab sich, dass das Hydrat des Pyrrolidons die Formel $C_4H_7NO + H_2O$ besitzt, also mit der Amidobuttersäure isomer ist.

Berechnet für $C_4H_9NO_2$	Gefunden
C 46.60	46.91 pCt.
H 8.74	8.79 »

Ob die γ -Amidobuttersäure, wie man wohl erwarten darf, mit Schotten's Piperidinsäure¹⁾ identisch ist, muss die weitere Untersuchung lehren.

596. Amé Pictet und H. J. Ankersmit: Ueber Phenanthridin.

(Eingegangen am 27. December.)

Von den fünf möglichen Körpern, welche sich theoretisch vom Phenanthren durch Austausch einer CH-Gruppe gegen Stickstoff ableiten lassen, sind bis heute nur zwei bekannt, nämlich die beiden Naphtochinoline, welche das Stickstoffatom in einem der endständigen Ringe des Phenanthrens enthalten. Es ist uns jetzt gelungen, eine dritte isomere Base darzustellen, bei welcher der Stickstoff im mittleren Ringe steht. Für dieses Acridin der Phenanthrenreihe möchten

¹⁾ Diese Berichte XVI, 643.