

Oxyde wird gebunden.* Dieser »gebundene« Teil soll nach Bruno die Leuchtwirkung beeinträchtigen. Nicht uninteressant ist ferner die Angabe, daß man durch eine Art »Temperverfahren« durch lange Brenndauer unbrauchbar gewordene Glühkörper »regenerieren« kann, indem man sie einer sehr hohen Temperatur aussetzt und langsam abkühlt.

Wir beabsichtigen, unsere Versuche nach verschiedenen Richtungen hin fortzusetzen.

Wissenschaftl.-Chem. Laboratorium. Berlin N., Mai 1907.

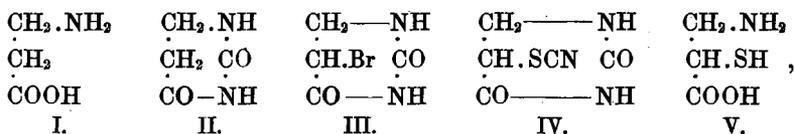
360. S. Gabriel: Über einige synthetisch verwertbare Derivate des Glycins und seiner Homologen.

(Vorläufige Mitteilung.)

[Aus dem Berliner Chem. Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 30. Mai 1907.)

Als ich vor 2 Jahren¹⁾ das Isocystein (V) aus der β -Aminopropionsäure (I) über deren Ureid (= Dihydrouracil) (II) resp. dessen Brom- (III) und Rhodan-(IV)-derivat darstellte, erwähnte ich, daß sich



die bequemer als Dihydrouracil zugängliche β -Phthalimidopropionsäure (Phthalyl- β -alanin), $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, für den gleichen Zweck nicht verwerten ließ, weil es nicht gelang, sie zu bromieren.

Neuerdings habe ich nun gefunden, daß diese und andere Phthalimido-fettsäuren sich äußerst bequem nach der Hell-Volhard-Zelinskyschen Methode, d. h. unter Anwendung von Brom und rotem Phosphor bromieren lassen.

So entsteht z. B. aus der bisher noch nicht beschriebenen γ -Phthalimidobuttersäure, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, die bereits von Emil Fischer²⁾ auf anderem Wege erhaltene γ -Phthalimido- α -brombuttersäure, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, vom Schmp. 154—156°; eingehendere Angaben hierüber werde ich später gemeinsam mit Hrn. Dr. J. Colman machen.

¹⁾ Diese Berichte 38, 630 [1905].

²⁾ Diese Berichte 34, 2902 [1901].

An dieser Stelle will ich zunächst nur die Gewinnung der nächst niedrigeren Homologen, d. i. der

β -Phthalimido- α -brom-propionsäure,
 $C_8H_4O_2:N.CH_2.CHBr.CO_2H$ (β -Phthalyl- α -brom-alanin),

beschreiben.

20 g β -Phthalylalanin¹⁾ werden mit 1 g rotem Phosphor innigst verrieben, dann mit etwa 13 ccm Brom allmählich versetzt und im Kölbchen mit eingeschliflenem Steigrohr auf dem Wasserbade solange gelinde erwärmt, bis die Bromwasserstoffentwicklung aufhört: dies ist in 4—5 Stunden der Fall. Dann versetzt man das von überschüssigem Brom rotbraun gefärbte, zähflüssige Produkt mit Wasser und kocht, bis das Brom verschwunden und eine farblose, körnige, krystallinische Masse entstanden ist. Sie wird nach dem Erkalten abfiltriert, in 50 ccm siedendem Alkohol gelöst und mit 50 ccm Wasser versetzt, worauf sich beim Erkalten ein aus quadratischen Tafeln bestehendes Krystallpulver (ca. 17.5 g) vom Schmp. 169—170° absetzt. Weitere Mengen sind aus der Mutterlauge gewinnbar. Die Substanz zeigt den erwarteten Bromgehalt.

0.1995 g Sbst.: 0.1265 g AgBr.

$C_{11}H_8NO_4Br$. Ber. Br 26.85. Gef. Br 26.99.

Die bromierte Säure konnte, nachdem sie verestert und ihr Halogen gegen Rhodan ausgetauscht worden war, durch Verseifung mit Salzsäure in das bereits früher beschriebene Isocystein verwandelt werden.

Ferner gibt sie durch Hydrolyse mit Bromwasserstoffsäure ein schönes Bromhydrat, in dem offenbar das Bromhydrat der β -Amino- α -brom-propionsäure, $NH_2.CH_2.CHBr.CO_2H$, vorliegt²⁾.

Da bei dem oben benutzten Bromierungsverfahren bekanntlich Säurebromide intermediär auftreten, so schienen mir angesichts der vorzüglichen Ausbeuten Versuche aussichtsvoll, die Phthalimidosäuren selber in ihre Halogenide zu verwandeln. Die einschlägigen Versuche habe ich vorerst an dem einfachsten Glied der Reihe durchgeführt und zwar in der Weise, daß ich

Phthalylglycin und Phosphorpentachlorid
 zusammenbrachte.

Die beiden Körper (gleiche Gewichtsmengen) wirken, wenn man sie, jedes für sich pulverisiert, in einem Fraktionierkolben durchein-

¹⁾ Diese Berichte 38, 633 [1905].

²⁾ Eine ähnlich gebaute Verbindung, den β -Chlor- α -aminopropionsäure-ester, $ClCH_2.CH(NH_2, HCl).CO_2CH_3$, haben E. Fischer und W. A. Jacobs neulich (S. 1059) erwähnt.

ander schüttelt, schon bei gewöhnlicher Temperatur event. nach gelindem Anwärmen auf einander ein; das Gemisch wird unter Salzsäureentwicklung flüssig. Wenn es im Wasserbade bei 100° völlig klar geworden ist, destilliert man im Vakuum das Phosphoroxychlorid ab. Das hinterbliebene Öl erstarrt beim Erkalten zu einer harten, strahligen Krystallmasse, die sich bei gewöhnlichem Druck unter partiellem Zerfall, im Vakuum dagegen unzersetzt destillieren läßt und dann zu einer farblosen, klingend harten Masse erstarrt. In Benzol leicht löslich, schießt sie aus heißem Ligroin in seidenglänzenden, zu Drusen vereinigten Nadeln vom Schmp. 84—85° an, welche ihrem Chlorgehalt zufolge:

0.1830 g Sbst.: 0.1138 g AgCl.

$C_{10}H_8NO_2Cl$. Ber. Cl 15.88. Gef. Cl 15.36.

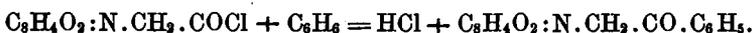
aus dem erwarteten

Phthalyl-glycylchlorid; $C_8H_4O_2:N.CH_2.CO.Cl$,

bestehen.

Der Körper verhält sich, wie vorauszusehen war: durch Auflösen in Alkohol geht er z. B. in den von C. Goedeckemeyer¹⁾ beschriebenen Phthalylglycinester vom Schmp. 112—113° über.

Das Phthalylglycylchlorid eignet sich ferner analog dem Acetylchlorid zu synthetischen Reaktionen: wie letzteres z. B. unter dem Einfluß des Aluminiumchlorids mit Benzol zu Acetophenon, $CH_3.CO.C_6H_5$, zusammentritt, so entsteht aus dem Phthalylglycylchlorid unter gleichen Bedingungen das von Goedeckemeyer²⁾ aus ω -Bromacetophenon dargestellte Phenacyl-phthalimid vom Schmp. 155° nach der Gleichung:



Da man aus diesen Verbindungen die Phthalsäure leicht abspalten kann, bietet das synthetische Verfahren einen Weg, den Rest $[NH_2.CH_2.CO-]$ an Kohlenstoff zu knüpfen, und da die Reaktion bei den leicht erhältlichen höheren Homologen des Phthalylglycylchlorids ähnlich verläuft, werden sich Aminoketone verschiedenster Art gewinnen lassen.

Weitere Versuche sind im Gange.

Ich möchte nur noch erwähnen, daß einige Derivate des Glycylchlorids, dessen Phthalylverbindung oben beschrieben ist, bereits bekannt sind: Emil Fischer³⁾ hat durch ein eigenartiges Chlorierungsverfahren — Schütteln mit Phosphorpena- und Acetylchlorid — Glycin

¹⁾ Diese Berichte **21**, 2688 [1888]. ²⁾ l. c. S. 2685.

³⁾ Diese Berichte **88**, 612, 2915, 2926.

und Hippursäure übergeführt in salzsaures Glycylchlorid, $\text{HCl}, \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$, resp. in Hippurylchlorid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COCl}$, und auf seine Veranlassung hat J. Max¹⁾ einige Homologe der Hippursäure, sowie das Formyl- und Acetyl-glycin in die entsprechenden Acylchloride verwandelt.

361. Rudolph Bauer: Über Oxalsäure-imidchloride.

[Mitteilung aus d. Chem. Laborat. d. Kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 21. Mai 1907.)

Die Einwirkungsprodukte von Phosphorpentachlorid auf Oxamid-derivate sind von Wallach²⁾ untersucht worden. Dabei berücksichtigte er vornehmlich die aliphatisch substituierten Oxamide und die sich aus denselben beim Erhitzen unter Abspaltung von Salzsäure bildenden Basen, die Oxaline. Nicht befähigt zu dieser Basenbildung sind die aromatisch substituierten Oxalimidchloride, über welche seit Wallachs Untersuchungen nur eine Veröffentlichung erschienen ist. Bischoff³⁾ stellte das Di-*o*-tolyl-oxalimidchlorid aus Oxal-*o*-toluid durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid dar.

Es interessierte mich daher, einige Vertreter dieser Körperklasse kennen zu lernen, und ich habe zu diesem Zwecke die Imidchloride der Oxalsäure vom Typus:



wobei R ein Phenyl- oder einer der drei Tolyreste ist, dargestellt und untersucht. Von diesen ist, wie gesagt, das Di-*o*-tolyl-oxalimidchlorid bekannt. Das Diphenyloxalimidchlorid hat Wallach⁴⁾ zuerst dargestellt, aber nicht in reinem Zustand isoliert und analysiert, sondern er hat das Rohprodukt durch Einwirkenlassen von Schwefelwasserstoff in Dithiooxanilid übergeführt. Das Di-*m*-tolyl- und das Di-*p*-tolyl-oxalimidchlorid habe ich neu dargestellt.

Man erhält diese vier Imidchloride am besten dadurch, daß man Oxanilid oder eines der drei Oxaltoluide in einem geeigneten Lösungsmittel mit Phosphorpentachlorid erhitzt. Am leichtesten bildet sich das Di-*m*-tolyl-oxalimidchlorid in siedender Benzollösung. Etwas schwerer, bei 3-stündigem Kochen der Benzollösung, entsteht das

¹⁾ Inaug.-Diss. Berlin 1906.

²⁾ Ann. d. Chem. 184, 1 [1877]; 214 193 und 257 [1882].

³⁾ Ann. d. Chem. 279, 180 [1894].

⁴⁾ Diese Berichte 12, 1065 [1879]; 13, 527 [1880]; 14, 740 [1881].