

Auf Grund der Synthese kann der eben beschriebenen Imino-  
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH}$   
 säure nur die Formel  $\begin{array}{c} \text{NH} \\ | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH} \end{array}$  zukommen. Es wäre inter-  
 essant, ihre Spaltung in die von der Theorie vorhergesehenen opti-  
 schen Antipoden zu versuchen.

Moskau, Oktober 1907.

#### 624. G. Stadnikoff: Über die $\alpha$ -Propio-imino-buttersäure.

[Aus dem Organischen Laboratorium der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 19. Oktober 1907.)



Für eine der Formel  $\begin{array}{c} \text{NH} \\ | \\ \text{CH}_3 \cdot \overset{*}{\text{C}}\text{H} \cdot \text{COOH} \end{array}$  entsprechend aufgebaute,

zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthaltende Säure lassen sich zwei inaktive stereoisomere Formen voraussehen, deren jede eine racemische Verbindung je zweier optischer Antipoden darstellt. Es gelang nun in der Tat, zwei verschiedene Säuren darzustellen, von denen sich die eine in vorherrschender Menge bildet, und die, dank ihrem verschiedenen Verhalten absolutem Alkohol gegenüber, ohne Schwierigkeit von einander getrennt werden könnten.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung dieser Säuren diene das nach der Methode von N. Zelinsky und G. Stadnikoff<sup>1)</sup> gewonnene salzsaure Nitril, bezw. der entsprechende Äthylester der  $\alpha$ -Aminobuttersäure. Bei dieser Synthese wurde die Reaktion unter den für die Bereitung von Propio-imino-essigsäure in der voranstehenden Mitteilung angegebenen Versuchsbedingungen ausgeführt.

Erster Versuch. Es wurden  $\frac{1}{10}$  Mol. salzsaures Aminonitril, 7 g Cyan-  
 kalium und 5 g Acetaldehyd in Reaktion gebracht, das Reaktionsprodukt mit  
 Salzsäure verseift und darauf auf freie Iminosäure verarbeitet. Die vom  
 Schwefelblei abfiltrierte Lösung hinterließ beim Abdampfen auf dem Wasser-  
 bad eine dicke, zähflüssige Masse, die mit absolutem Alkohol in der Siede-  
 hitze bearbeitet wurde, wobei sich ein Teil der Säure in krystallinischem Zu-  
 stand absetzte. Die Krystalle (1 g) schmolzen in einem geschlossenen Capillar-  
 röhchen bei 222–223° unter starker Zersetzung. Der Rest der Säure (10 g)  
 konnte auch durch oft wiederholte Behandlung mit Alkohol und Aceton, in

<sup>1)</sup> Diese Berichte 39, 1722 [1906].

denen er sich als ziemlich leicht löslich erwies, nicht zum Krystallisieren gebracht werden.

Zweiter Versuch.  $\frac{1}{10}$  Mol. salzsaurer Äthylester der  $\alpha$ -Aminobuttersäure, 7 g Cyankalium und 5 g Acetaldehyd gaben, ähnlich wie oben behandelt, ein Produkt, das nach der Verseifung und entsprechender Bearbeitung eine Iminosäure lieferte, welche beim Erhitzen mit absolutem Alkohol wiederum in zwei Teile zerfiel:

1. einen krystallinischen, Schmp.  $222^{\circ}$  . . . 2 g,
2. einen nicht krystallisierten . . . . . 8 ».

Im ganzen wurden also 10 g Iminosäure erhalten, was 57% der Theorie entspricht.

Dritter Versuch.  $\frac{1}{10}$  Mol. salzsaurer  $\alpha$ -Aminobuttersäureester, 7 g Cyankalium und 5 g Acetaldehyd gaben ein Produkt, das, entsprechend bearbeitet, nur nicht krystallisierte Säure lieferte.

Krystallinische Säure. Diese Säure wurde durch Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol gereinigt. Beim langsamen Verdunsten der wäßrig-alkoholischen Lösung setzt sie sich in langen, dünnen Nadeln ab. Sie ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol, Aceton, Äther und Essigester. Im zugeschmolzenen Röhrchen erhitzt, schmilzt sie unter starker Zersetzung bei  $222-223^{\circ}$ . Ihre Zusammensetzung wurde durch die Analyse bestätigt.

0.1721 g Sbst.: 12.5 ccm N ( $21^{\circ}$ , 741 mm).

$C_7H_{13}NO_4$ . Ber. N 8.01. Gef. N 8.05.

Diese Aminosäure verhält sich gegen eine Ätznatronlösung ebenfalls als einbasisch; Titer der Ätznatronlösung: 3.5558; Indicator: Phenolphthalein:

Iminosäure	Ätznatronlauge	
	Ber. $C_5H_{11}N(CO_2H)_2$	Gef.
1. 0.1805 g	23.2 ccm	11.45 ccm
2. 0.1574 »	20.2 »	10.00 »

Das Kupfersalz der Iminosäure wurde durch Kochen einer wäßrigen Lösung der Säure mit Kupfercarbonat dargestellt; die blaue Lösung setzt beim Abdampfen auf dem Wasserbad hellblaue, dünne Krystallplatten des Kupfersalzes ab, die kein Krystallwasser enthalten. Analyse des lufttrocknen Salzes:

0.1570 g Sbst.: 0.0534 g CuO.

$C_7H_{11}NO_4Cu$ . Ber. Cu 26.86. Gef. Cu 27.17.

Das Salz ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol, Methylalkohol und Aceton.

Nicht krystallisierende Säure. Diese Säure ist leicht löslich in Wasser, auch in kaltem, absolutem Alkohol, unlöslich in Äther; setzt man zu ihrer alkoholischen Lösung Äther zu, so fällt sie in

Form eines dickflüssigen Öles aus, das sich auf dem Boden des Gefäßes sammelt. Trotz wiederholter Bemühungen gelang es nicht, diese Säure durch Kochen mit absolutem Alkohol zum Krystallisieren zu bringen; sie wurde deshalb in Salze und in den Äthylester übergeführt. Die Bestimmung der Metalle in den Salzen und die Analyse des Esters bewiesen, daß tatsächlich eine Propio-imino-buttersäure vorlag. Da nun die Unfähigkeit der Säure, zu krystallisieren, möglicherweise auf eine Verunreinigung zurückzuführen war, so wurde der innerhalb eines Grades siedende analysierte Äthylester durch Salzsäure verseift, aller Chlorwasserstoff durch Silberoxyd entfernt und die wäßrige Lösung der Iminosäure auf dem Wasserbad eingengt, wobei eine zähe Masse hinterblieb, die genau das Verhalten der ursprünglichen Säure zeigte: durch absoluten Alkohol wurde sie gelöst, konnte aber nicht zum Krystallisieren gebracht werden. Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterblieb eine dicke Masse, die auch beim längeren Stehen im Vakuumexsiccator über Phosphorsäureanhydrid nicht krystallisierte und nichts an ihrer Löslichkeit in kaltem absolutem Alkohol einbüßte.

Das Kupfersalz wird durch Behandlung einer wäßrigen Lösung der Säure in der Siedehitze mit Kupfercarbonat erhalten. Die dunkelblaue Lösung setzt erst bei starkem Eindampfen auf dem Wasserbad kleine Krystalle des Salzes ab. Durch Zusatz von Alkohol zur konzentrierten, wäßrigen Lösung kann man fast alles Salz in Form kleiner, hellblauer, in Wasser leicht löslicher, in Alkohol und Aceton unlöslicher Krystalle abgeschieden werden.

Analyse des lufttrocknen Salzes:

0.3736 g Sbst.: 0.0425 g H<sub>2</sub>O, 0.1113 g CuO.

C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>4</sub>Cu.2H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 13.21, Cu 23.56.

Gef. » 13.25, » 23.80.

Analyse des bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Salzes:

0.2268 g Sbst.: 0.0754 g CuO.

C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>4</sub>Cu. Ber. Cu 26.86. Gef. Cu 26.56.

Das Nickelsalz wurde durch Kochen einer wäßrigen Lösung der Iminosäure mit Nickelhydroxyd dargestellt. Es ist leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem, unlöslich in Alkohol und Aceton.

Analyse des lufttrocknen Salzes:

1. 0.1934 g Sbst.: 0.0366 g H<sub>2</sub>O, 0.0493 g NiO. — 2. 0.1854 g Sbst.: 0.0478 g NiO.

C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>4</sub>Ni.3H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 18.90, Ni 20.53.

Gef. » 18.92, » 20.04, 2. 20.26.

Der Äthylester wird durch Sättigen der absolut-alkoholischen Säurelösung mit trockenem, gasförmigem Chlorwasserstoff dargestellt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols unter vermindertem Druck hinterblieb eine dickflüssige Masse, die den salzsauren Ester darstellte

und auch nach mehreren Tagen keine Neigung zum Krystallisieren zeigte. Der nach E. Fischer dargestellte freie Äthylester siedete konstant bei 128° (18 mm), resp. 126° (16 mm).

0.1536 g Sbst.: 0.3198 g CO<sub>2</sub>, 0.1256 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>4</sub>. Ber. C 57.09, H 9.17.

Gef. » 56.80, » 9.15.

Dieser Ester stellt eine zähe, farblose Flüssigkeit von schwach basischem Geruch dar. Das spez. Gewicht beträgt:  $d_4^{21} = 1.0063$ .

Diese sowohl als die vorhergehende Untersuchung wurde im Laboratorium des Hrn. Prof. Dr. N. Zelinsky ausgeführt, der mir das nötige Untersuchungsmaterial zur Verfügung stellte und mir gern mit seinem nützlichen Rat zu Hilfe kam. Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Hrn. Dr. Zelinsky auch an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

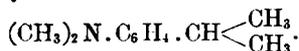
Moskau, Oktober 1907.

### 625. Franz Sachs und Walter Weigert: Zur Kenntnis des *p*-Dimethylamino-benzaldehyds. VI<sup>1)</sup>.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 16. Oktober 1907.)

Aus dem *p*-Dimethylaminobenzaldehyd und Methylmagnesiumhalogenid entsteht unter den gewöhnlichen Bedingungen das Methyl-dimethylaminophenyl-carbinol. Bei einem Versuch, aus diesem Alkohol ein Molekül Wasser abzuspalten, wandten F. und L. Sachs<sup>2)</sup> auch das von Klages<sup>3)</sup> empfohlene Verfahren, Erhitzen mit überschüssigem Grignardschen Reagens auf 100°, nach dem Verdampfen des Äthers, an. Sie erhielten hierbei aber nicht einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, das erwartete Dimethylaminostyrol, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH:CH<sub>2</sub>, sondern eine Verbindung, die um CH<sub>4</sub> reicher war. Es lag die Vermutung nahe, daß in diesem Fall der Aldehydsauerstoff durch zwei Methylgruppen ersetzt sei, und daß demnach die erhaltene Substanz ein Isopropyl-*p*-dimethylamino-benzol sei:



<sup>1)</sup> Frühere Mitteilungen diese Berichte **35**, 3569 [1902]; **37**, 1733 [1904]; **38**, 511, 517 [1905]; **39**, 2163 [1906].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **38**, 517 [1905]. <sup>3)</sup> Diese Berichte **35**, 2630 [1902].