

Aufspaltung des Thionaphthenringes scheint jedoch hier ebenso wie beim Thionaphthenchinon zwischen Schwefel und Kohlenstoff 2 vor sich zu gehen; aus der angesäuerten Lösung scheidet sich (in der Kälte allmählig) wieder das unveränderte Oxim aus.

44. S. Gabriel: Über einige synthetisch verwertbare Derivate der Aminosäuren.

[Aus dem Berliner Chem. Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 17. Januar 1908.)

In einer vorläufigen Mitteilung¹⁾ habe ich gezeigt, daß sich die Phthalimidofettsäuren mit Leichtigkeit einerseits in die zugehörigen Säurechloride verwandeln und andererseits leicht bromieren lassen; so konnte z. B. aus Phthalylglycin das Phthalylglycylchlorid, $C_8H_4O_2:N.CH_2.CO.Cl$ und aus β -Phthalylalanin das β -Phthalyl- α -bromalanin, $C_8H_4O_2:N.CH_2.CHBr.CO_2H$, gewonnen werden. Beide Produkte sind sehr reaktionsfähig. Ich gebe im Folgenden einen kurzen Bericht über einige Umsetzungen dieser Körperklassen.

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

destilliert, wie bereits angeführt, im Vakuum unzersetzt; dagegen bei gewöhnlichem Druck unter teilweisem Zerfall.

Bei dem Studium dieser Zersetzung zeigte es sich, daß reichliche Gasmengen entweichen, welche als Kohlenoxyd erkannt wurden; aus dem dunkeln Rückstand konnte, wenn nicht zu lange erhitzt worden war, Chlormethyl-phthalimid²⁾, $C_8H_4O_2:N.CH_2.Cl$, vom Schmp. 133—134° isoliert werden.

¹⁾ Diese Berichte **40**, 2649 [1907]. Ebenda ist 70 mm von unten 167° statt 155° als Schmelzpunkt des Phenacyl-phthalimids zu setzen.

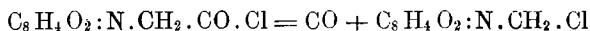
²⁾ Zur bequemeren Darstellung dieser bereits von F. Sachs (diese Berichte **31**, 1232 [1898] beschriebenen Verbindung löst man 2 g Oxymethylphthalimid (2 g) in rauchender Salzsäure (20 ccm) unter gelindem Erwärmen (50°) auf, worauf sich der Chlorkörper, $C_8H_4O_2:NCH_2Cl$, sehr schnell als Kristallbrei ausscheidet.

Analog läßt sich mit rauchender Brom- resp. Jodwasserstoffsäure das Brommethyl-phthalimid vom Schmp. 149—150° und das noch unbekanntes Jodmethyl-phthalimid, $C_8H_4O_2:N.CH_2.J$, darstellen. Letzteres kristallisiert, nach dem Aufstreichen des Kristallbreis auf Ton, aus Essigester in gipsähnlichen Formen vom Schmp. 153°.

0.2084 g Sbst.: 0.1698 g AgJ.

$C_9H_6NO_2J$. Ber. J 44.25. Gef. J 44.04.

Diese Zersetzung läßt sich durch das Schema



ausdrücken; sie verläuft bereits bei relativ niedriger Temperatur (ca. 240°) und wird erleichtert, wenn man dem Chlorid einige Stäubchen Zinkchlorid zusetzt. Das unter diesen Umständen abgespaltene Gas entsprach nahezu der berechneten Menge.

0.2 g Sbst.: 23 ccm CO (18°, 763 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}_3\text{Cl}$. Ber. 20. Gef. 21.6 ccm CO.

Während man, wie bereits in der vorläufigen Mitteilung angegeben worden ist, das Halogen des Phthalylglycylchlorids leicht gegen Phenyl austauschen und zum Phenacylphthalimid, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2:\text{N}.\text{CH}_2.\text{CO}.\text{C}_6\text{H}_5$, gelangen kann, ist es nicht gelungen, unter Anwendung von Zinkmethyl in ätherischer oder benzolischer Lösung das Chlor durch Methyl zu ersetzen und Phthalimidomethyläthylketon, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2:\text{N}.\text{CH}_2.\text{CO}.\text{C}_2\text{H}_5$ ¹⁾ vom Schmp. 107° zu gewinnen: man erhielt zwar eine nur wenig höher (113°) schmelzende Substanz, die sich jedoch als Phthalylglycinester, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2:\text{N}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, erwies.

II. β -Phthalyl-alanylchlorid, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2:\text{N}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CO}.\text{Cl}$ wird erhalten, wenn man 2.2 g Phthalyl- β -alanin²⁾ und 2.1 g Penta-chlorphosphor fein gepulvert im Fraktionierkolben vermischt, auf dem Wasserbade bis zur Verflüssigung erwärmt und das entstandene Phosphoroxychlorid im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird beim Erkalten fest und kann zur Reinigung im Vakuum destilliert werden; er liefert dabei ein hellgelbes Öl, das zu einer steinharten, strahligkristallinischen Masse vom Schmp. 107—108° erstarrt.

0.4882 g Sbst.: 0.2908 g AgCl.

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NO}_3\text{Cl}$. Ber. Cl 14.95. Gef. Cl 14.72.

Das Chlorid wird durch Kochen mit Wasser leicht in Salzsäure- und Phthalylalanin zerlegt.

Umsetzung mit Benzol,

Eine Lösung von 3 g β -Phthalylalanylchlorid in 15 ccm Benzol wird mit 3 g gepulvertem Chloraluminium im Kolben mit Luftkühlrohr ca. 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt, alsdann die rotbraune Lösung unter Kühlung mit verdünnter Salzsäure vermischt, das Benzol mit Wasserdampf abgeblasen und das hinterbleibende, beim Abkühlen erstarrende Öl (2.9 g) in 40 ccm siedendem Alkohol gelöst:

¹⁾ E. Kolshorn, diese Berichte **37**, 2475 [1904].

²⁾ Diese Berichte **38**, 633 [1905].

Beim Erkalten scheiden sich schwach gelbliche, derbe, rhombische Blättchen vom Schmp. 130—131° ab (1.8 g). Sie sind das erwartete

β -Phthalimidopropiophenon, $C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$.

0.1974 g Sbst.: 8.2 ccm N (19°, 760 mm).

$C_{17}H_{13}NO_3$. Ber. N 5.02. Gef. N 4.78.

Zur Abspaltung der Phthalsäure wird die Substanz (3 g) mit 13 ccm Eisessig und 9 ccm rauchender Salzsäure im Rohr 1 Stunde lang auf 150° erhitzt; die erkaltete, verdünnte, von ausgeschiedener Phthalsäure befreite Lösung dampft man bei 50—60° im Vakuum ein und krystallisiert den festen Rückstand aus 3 ccm siedendem Alkohol um. Dabei erhält man nach starkem Abkühlen lange, flache Prismen. Aus der Mutterlauge lassen sich weitere Mengen der Substanz mit Äther fällen. Sie schmilzt bei 128° zu einer von Bläschen durchsetzten Flüssigkeit, löst sich äußerst leicht in Wasser und besteht aus salzsaurem

β -Amino-propio-phenon, $NH_2.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$, HCl.

0.1998 g Sbst.: 0.1548 g AgCl.

$C_9H_{12}NOCl$. Ber. Cl 19.14. Gef. Cl 19.14.

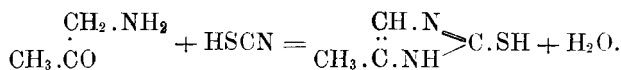
Die Lösung reduziert im Gegensatz zu dem α -isomeren Amino-keton¹⁾ nicht Fehlingsche Lösung, gibt mit Natriumpikrat lange, zarte Nadeln eines Pikrats, die bei 155° unter vorheriger Sinterung zu einem rotbraunen Schaum schmelzen, und mit Chlorplatin ein pulveriges Chloroplatinat, $(C_9H_{12}NOCl)_2PtCl_4$, das aus gelben, konzentrisch angeordneten Nadeln besteht; es wird oberhalb 200° dunkler, beginnt dann zu sintern und schmilzt bei 215° unter Aufschäumen mit blutroter Farbe.

0.2535 g Sbst.: 0.0692 g Pt.

$(C_9H_{12}NOCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 27.14. Gef. Pt 27.21.

Aus der Lösung des Chlorhydrats fällt durch starke Kalilauge die Base als Öl: sie wird beim Kochen der alkalischen Flüssigkeit zersetzt, denn dabei geht neben Ammoniak ein acetophenon-ähnlich riechendes, säureunlösliches Öl über.

Aus meinen früheren Untersuchungen geht hervor, daß α -Amino-ketonosalze beim Umsetzen mit Kaliumcyanat resp. -rhodanat nicht die entsprechenden Harnstoffe, sondern Verbindungen ergaben, die 1 Mol. Wasser weniger enthalten; z. B.:



¹⁾ Behr-Bregowski, diese Berichte **30**, 1522 [1897].

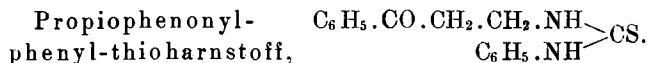
Ihre Analyse:

0.1568 g Subst.: 0.0405 g Pt.

$(C_{10}H_{10}N_2O)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 25.71. Gef. Pt 25.83.

deutet auf die Anhydroverbindung.

Analog dem Diacetonamin gibt das freie β -Aminopropiophenon aber mit Phenylsenfölen einen Thioharnstoff, nämlich



Die Komponenten vereinigen sich unter freiwilliger Erwärmung zu einer Krystallmasse, die aus verdünntem Alkohol in flachen, sechseckigen Blättern vom Schmp. 90° anschießt.

0.1465 g Subst.: 0.1214 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_{16}N_2SO$. Ber. S 11.27. Gef. S 11.40.

Ob sich der Körper analog dem entsprechenden Diacetonabkömmling anhydrisieren läßt, bleibt zu untersuchen.

III. β -Phthalyl- α -brom-alanin, $C_8H_4O_2:N.CH_2.CHBr.CO_2H$.

1. Zur *Spaltung* dieser Verbindung¹⁾ erhitzt man sie (2 g) mit 10 ccm Bromwasserstoffsäure 1 Stunde im Rohr auf 160° , verdünnt das Produkt mit Wasser, filtriert und dampft das Filtrat im Vakuum bei 50 — 60° völlig ein. Der teils flüssige, teils krystallinische Rückstand wird in 5 ccm heißem Alkohol gelöst, filtriert und mit warmem Äther bis zur beginnenden Trübung versetzt, wonach sich beim Erkalten schneeweiße Krystallblätter absetzen. Diese zersetzen sich unter vorheriger Sinterung bei etwa 190° und bestehen aus

α -Brom- β -alanin-Bromhydrat, $NH_2.CH_2.CHBr.CO_2H, HBr$.

0.1848 g Subst.: 0.2758 g Ag Br. — 0.1778 g Subst.: 0.0500 g H_2O , 0.0970 g CO_2 .

$C_3H_7NO_2Br_2$. Ber. C 14.45, H 2.81, Br 64.25.

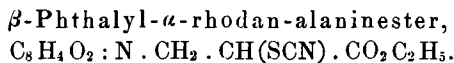
Gef. » 14.88, » 3.12, » 63.52.

2. Zur *Überführung in Isocystein* wurde das β -Phthalyl- α -brom-alanin durch Absättigung seiner Lösung in Methyl- resp. Äthylalkohol mittels Salzsäure zunächst in den Methyl- resp. Äthylester verwandelt, die sehr langsam zu Krystallen vom Schmp. 52 — 53° resp. 48 — 50° erstarren.

Alsdann wurde 1 g Äthylester in 5 ccm Alkohol mit 0.4 g Rhodankalium 1 Stunde lang gekocht, darauf Wasser zugesetzt und das ausgeschiedene Öl ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers erstarrte es langsam krystallinisch, löste sich leicht in Benzol und Essig-

¹⁾ Diese Berichte 40, 2468 [1907].

ester und schoß aus wenig Alkohol in Nadelbüscheln (0.85 g) vom Schmp. 83—85° an; sie sind



0.1988 g Sbst.: 0.1518 g BaSO₄.

C₁₄H₁₂N₂O₄S. Ber. S 10.52. Gef. S 10.50.

Diese Verbindung kann ganz ebenso wie das Rhodandihydrouracil¹⁾ durch Salzsäure bei 170° zu Isocystein, NH₂.CH₂.CH(SH)

COOH, aufgespalten werden: Die Ausbeute betrug 1.7 g Quecksilbersalz resp. 0.4 g Isocysteinchlorhydrat aus 2.7 g Rhodankörper, d. h. etwa 25 % der Theorie, ist also noch etwas geringer als die aus Rhodandihydrouracil (ca. 30 % der Theorie).

IV. Versuche mit Phthalyl- α -alanin, C₈H₄O₂:N.CH(CH₃).CO₂H.

1. Verhalten gegen Brom und Phosphor.

Wenn man zu einem innigen Gemisch von 5 g Phthalyl- α -alanin und 0.25 g rotem Phosphor allmählich Brom (etwa 5 ccm) tröpfelt, nach dem Aufhören der ersten heftigen Einwirkung das Ganze im Kölbchen mit Steigrohr auf dem Wasserbade eine Stunde lang erhitzt und dann den Bromüberschuß durch Kochen mit Wasser verjagt, so verbleibt eine farblose Krystallmasse, die aus heißem Alkohol oder Essigester in salmiakähnlichen Krystallen vom Schmp. 192° anschießt. Diese Substanz ist jedoch nicht das erwartete α -Phthalylbromalanin, C₈H₄O₂:N.CBr(CH₃).CO₂H, da es sich nicht in Ammoniak löst, sondern das zuerst von A. Michael²⁾ dargestellte Tribromäthylphthalimid, C₈H₄O₂:N.C₂H₂Br₃, für das F. Sachs³⁾ die Wahl zwischen den Konstitutionsformeln C₈H₄O₂:N.CBr₂.CH₂Br (I) oder C₈H₄O₂:N.CH₂.CBr₃ (II) läßt.

Nach der neueren Bildungsweise scheint die erstere Formel den Vorzug zu verdienen, denn es ist anzunehmen, daß in das Phthalyl- α -alanin zunächst ein Brom wie üblich in α -Stellung getreten ist, unter Bildung von C₈H₄O₂:N.CBr(CH₃).CO₂H, daß dann die Carboxylgruppe einem Bromatom Platz gemacht hat, wobei C₈H₄O₂:N.CBr₂.CH₃ entstand, und daß schließlich die Methylgruppe monobromiert worden ist.

2. Phthalyl- α -alanin und Phosphorpentachlorid

werden zu gleichen Teilen fein gepulvert, im Fraktionierkolben gemischt und auf dem Wasserbade erwärmt. Aus der verflüssigten

¹⁾ S. Gabriel, diese Berichte **38**, 637 [1905].

²⁾ Diese Berichte **10**, 1645 [1877]. ³⁾ Diese Berichte **29**, 2530 [1896].

Masse destilliert man im Vakuum zunächst das Phosphoroxychlorid im Wasserbade und dann das neue Chlorid über freier Flamme ab.

Das

Phthalyl-alanylchlorid, $C_8H_4O_2:N.CH(CH_3).CO.Cl$, geht im Vakuum als farbloses Öl über, welches allmählich zu einer harten Krystallmasse vom Schmp. 73° erstarrt und sich in den üblichen Lösungsmitteln leicht löst. Es wurde ohne weitere Reinigung analysiert, daher der etwas zu hohe Chlorgehalt.

0.1744 g Sbst.: 0.1120 g AgCl.

$C_{11}H_8NO_2Cl$. Ber. Cl 14.95. Gef. Cl 16.15.

Es wird durch Wasser, besonders schnell in der Hitze, in Salzsäure und Phthalyl-alanin und durch Alkohol in Phthalyl-alaninester (Schmp. $61-63^\circ$)¹⁾ verwandelt.

Mit Benzol (40 ccm) und Aluminiumchlorid (4 g) reagiert das Chlorid²⁾ (4 g) beim einstündigen gelinden Erwärmen auf dem Wasserbade unter Salzsäureentwicklung, wobei eine braune Lösung entsteht. Bläst man nach dem allmählichen Zusatz von verdünnter Salzsäure das Benzol mit Dampf ab, so erstarrt das hinterbliebene Öl allmählich krystallinisch und liefert beim Umkrystallisieren aus 10 ccm heißem Alkohol farblose, zu Sternen vereinte Nadeln und Prismen (2.0 g) vom Schmp. $87-88^\circ$. Die Substanz ist

α -Phthalimido-propiofenon, $C_8H_4O_2:N.CH(CH_3).CO.C_6H_5$.

0.1726 g Sbst.: 7.9 ccm N (19° , 761).

$C_{17}H_{13}NO_3$. Ber. N 5.02. Gef. N 5.27.

Der Körper ist also identisch mit der von Chr. Schmidt³⁾ aus Brompropiofenon hergestellten Verbindung (Schmp. 85°); dem benutzten Brompropiofenon ist mithin, wie Schmidt bereits vermutete, die Konstitution $C_6H_5.CO.CHBr.CH_3$ zuzuschreiben und nicht $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2Br$, sonst hätte das oben beschriebene β -Phthalimidopropiofenon vom Schmp. $130-131^\circ$ entstehen müssen.

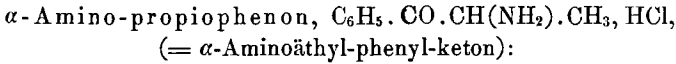
Zur Abspaltung der Phthalsäure erhitzt man 7 g Phthalylverbindung mit 21 ccm rauchender Salzsäure und 28 ccm Eisessig

¹⁾ S. Gabriel und J. Colman, diese Berichte **33**, 982, 988 [1900].

²⁾ Man kann das rohe, nach dem Abdestillieren des Phosphoroxychlorids im Vakuum hinterbleibende Phthalyl-alanylchlorid verwenden.

³⁾ Diese Berichte **22**, 3251 [1889].

1 Stunde im Rohr¹⁾ auf 138° (siedendes Xylol)²⁾, verdünnt das Produkt mit 50 ccm Wasser, kühlt mit Eis, filtriert, dampft das Filtrat im Vakuum bei 50—60° ein und krystallisiert den halbflüssigen Rückstand aus 10—12 ccm absolutem Alkohol um. Es fällt das Chlorhydrat in farblosen Krystallen aus; weitere Mengen werden durch Äther niedergeschlagen. Das so gewonnene salzsaure



0.1808 g Sbst.: 0.1426 g AgCl.

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{NOCl}$. Ber. Cl 19.14. Gef. Cl 19.50,

färbt sich von 170° an dunkel und schmilzt bei 183—184°, wie auch L. Behr-Bregowski³⁾ angibt, der das Salz durch Reduktion des Isonitrosoäthylphenylketons, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{:N.OH}) \cdot \text{CH}_3$, gewann. Die Schmelzpunkte des zugehörigen Pikrats resp. Platinsalzes fand ich bei 164—165° resp. 205—206°, also etwas höher als Behr-Bregowski, der 160° resp. 200° angibt.

Ich habe schließlich Versuche angestellt, aus dem vorliegenden α -Aminopropiophenonchlorhydrat unter dem Einfluß von Ammoniak bzw. Alkali Verbindungen zu erzielen, welche Homologe derjenigen hätten sein können, die V. Meyer und E. Braun⁴⁾ aus dem α -Aminoacetophenonchlorhydrat erhalten haben; meine Resultate entsprachen aber so wenig der Erwartung, daß ich mich veranlaßt sah, die älteren Angaben nachzuprüfen.

Dabei hat sich herausgestellt, daß diese in vielen Punkten der Korrektur bedürfen.

Auch die Angaben jener Autoren über die Einwirkung des Ammoniaks auf α -Bromacetophenon, welche freies α -Aminoacetophenon ergeben soll, haben sich als revisionsbedürftig erwiesen.

¹⁾ Der Einschluß in ein Druckrohr läßt sich umgehen, wenn man die Phthalylverbindung (10 g) durch Erwärmen mit 40 ccm 17-prozentiger Kalilauge auf dem Wasserbade zunächst in die entsprechende Phthalaminsäure überführt; dabei entsteht eine Emulsion (Kaliumsalz), die sich auf Zusatz von Wasser löst. Aus dieser Lösung schlägt Salzsäure eine anfangs harzige, allmählich krystallinisch erstarrende Masse der Aminosäure nieder, welche man auswäscht und durch 1-stündiges Kochen mit der 10-fachen Menge 20-prozentiger Salzsäure hydrolysiert. Ausbeute 4 g = 60 % der Theorie an umkrystallisiertem, salzsaurem Aminopropiophenon.

²⁾ Im stehenden Eisenrohr; s. diese Berichte **38**, 637—638 [1905].

³⁾ Diese Berichte **30**, 1521 [1897].

⁴⁾ Diese Berichte **21**, 19, 1277, 1947 [1888].

Über die Ergebnisse dieser Untersuchungen gedenke ich demnächst zu berichten.

Hrn. Dr. Albert Lieck bin ich für eifrige und verständnisvolle Mitarbeit auch diesmal bestens verpflichtet.

45. Alfred Stock: Über den Hittorfschen Phosphor; Bemerkungen zu einer Arbeit des Hrn. G. Linck.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Berlin].

(Eingegangen am 23. Januar 1908.)

In dem vorgestern ausgegebenen Hefte der Zeitschrift für anorganische Chemie¹⁾ erwähnt Hr. G. Linck in einer Abhandlung »über die heteromorphen Modifikationen der Phosphor-Arsen-Gruppe« beiläufig (S. 400), einer seiner Schüler, Hr. P. Möller, habe den kristallisierten roten, sog. Hittorfschen Phosphor untersucht und dabei gefunden, daß diese Phosphormodifikation nicht, wie man nach Hittorf bisher annahm, hexagonal-hemiedrisch kristallisierte, sondern »optisch zweiachsig und höchst wahrscheinlich monoklin ist«.

Ich habe, gemeinsam mit O. Johannsen, diese Beobachtung bereits vor mehreren Jahren gemacht. Sie wurde allerdings bisher nur in meines Mitarbeiters Inauguraldissertation²⁾ veröffentlicht, da ich beabsichtigte, den Hittorfschen Phosphor später eingehender zu studieren. Mit dieser Untersuchung bin ich augenblicklich noch beschäftigt. Von ihren Ergebnissen will ich hier bloß anführen, daß die Darstellung des Hittorfschen Phosphors sehr verbessert wird, wenn die Entfernung des Bleies, in welchem der Phosphor gelöst wurde, elektrolytisch geschieht. Man erhält so den kristallisierten Phosphor quantitativ, während die von Hittorf empfohlene Behandlung des Bleiregulus mit verdünnter Salpetersäure auch einen großen Teil der Phosphorkristalle zerstört.

Ich werde später ausführlicher, insbesondere auch über die Form der Kristalle, berichten und hier nur anführen, was über letzteren Gegenstand in der erwähnten Johannsenschen Dissertation gesagt war (S. 54):

»Der Hittorfsche Phosphor bildet schuppenförmige, gelb- bis rotbraun durchsichtige Täfelchen, die im reflektierten Lichte violett

¹⁾ Ztschr. f. anorgan. Chem. 56, 393 [1908].

²⁾ Otto Johannsen, »Über die Einwirkung von Ammoniak auf Phosphor«, Inauguraldissertation, Berlin 1904.