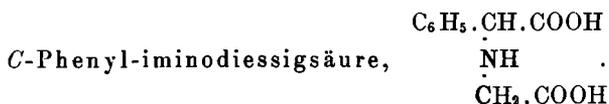


## 679. G. Stadnikoff: Über Iminodicarbonsäuren.

[Aus dem Organischen Laboratorium der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 1. Dezember 1908.)

In vorliegender Untersuchung konnte festgestellt werden, daß die Schnelligkeit der Bildung von Derivaten der Iminosäuren mit der Zunahme der Molekulargröße der Oxynitrile abnimmt, mit der Molekulargröße der Aminosäureester aber in keinem Zusammenhang steht. Sowohl bei der Synthese der früher beschriebenen Iminosäuren<sup>1)</sup>, als auch bei der Einwirkung des Nitrils der Oxypropionsäure auf den Äthylester der Amino-cycloheptan-carbonsäure oder der Phenyl-amino-essigsäure kann diese Reaktion im Verlaufe von fünf Stunden zu Ende gebracht werden; bei der Einwirkung des Mandelsäurenitrils auf den Äthylester der Aminoessigsäure oder der Phenylaminoessigsäure bedarf es dagegen bis zu zehn Tagen, um gute Ausbeute zu erhalten; im Sonnenlicht verläuft diese Reaktion schneller als im Dunklen.



In einer Druckflasche wurden je  $\frac{1}{10}$  Mol. Glykokolläthylesterchlorhydrat, Cyankalium und Benzaldehyd in ätherischer Lösung zusammengebracht; dieses Gemisch muß noch mit 10 ccm Wasser versetzt, dann kräftig geschüttelt und bei Zimmertemperatur im Sonnenlichte stehen gelassen werden. Nach sieben Tagen wurde die Ätherschicht abgetrennt, mit Calciumchlorid entwässert und endlich mit Chlorwasserstoffgas gesättigt; das so erhaltene Salz wog 21 g, was 82% der Theorie ausmacht.

Dieses Salz  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5, \text{HCl}$ , stellte eine feinkristallinische, in absolutem Alkohol sehr wenig lösliche, in Äther unlösliche Masse vor; in Wasser löst es sich nicht, zersetzt sich aber bei der Behandlung mit kaltem Wasser unter Bildung der freien Base und Salzsäure; im zugeschmolzenen Capillarrohr schmilzt es bei  $82^\circ$  unter heftiger Zersetzung. In kalter 20-prozentiger Salzsäure löst sich dieses Salz nicht; beim Kochen aber geht es allmählich in Lösung; dabei tritt eine hydrolytische Spaltung der Ester- und Nitrilgruppe ein, und es bildet sich das Chlorhydrat der Iminosäure.

Die freie Iminosäure kann man mittels der üblichen Methode erhalten; sie ist wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol

<sup>1)</sup> Diese Berichte 40, 1014, 4350, 4353 [1907].

und Äther; aus wäßriger Lösung scheidet sie sich in kleinen Nadeln, welche sternförmige Aggregate bilden, aus. Im zugeschmolzenen Capillarrohr schmilzt sie unter Zersetzung bei 220°.

0.2979 g Sbst.: 16.4 ccm N (18°, 757 mm).

$C_{10}H_{11}NO_4$ . Ber. N 6.70. Gef. N 6.33.

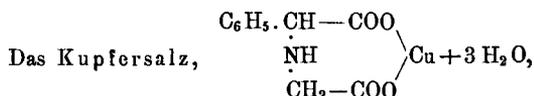
Das chlorwasserstoffsaurer Salz dieser Iminosäure

$C_6H_5 \cdot CH(COOH) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$ , HCl

bildet sich bei der Hydrolyse des Äthylesters durch 10-prozentige Salzsäure; es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aceton und Äther aber unlöslich; durch sukzessive Behandlung mit Aceton und Äther kann man dieses Salz in reinem Zustande erhalten. Es stellt feine Blättchen dar, die im zugeschmolzenen Capillarrohr bei 220° unter Zersetzung schmelzen.

$C_{10}H_{11}NO_4Cl$ . Ber. Cl 14.43. Gef. Cl 14.37 (nach Volhard).

Wird dieses Salz in wäßriger Lösung bei Zimmertemperatur stehen gelassen, so scheiden sich nadelförmige Krystalle der freien Iminosäure aus; es tritt also unter diesen Bedingungen hydrolytische Spaltung des Salzes ein; 5 g desselben gaben bei diesem Versuche 2 g der freien Iminosäure.



wurde durch Kochen der wäßrigen Lösung der Iminosäure mit Kupfercarbonat dargestellt; aus der tiefblau gefärbten wäßrigen Lösung scheidet sich das Kupfersalz in kleinen blauen Krystallen, welche drei Mol. Krystallwasser enthalten, aus.

0.2431 g Sbst.: 0.0409 g  $H_2O$ , 0.0605 g  $CuO$ . — 0.3433 g Sbst.: 0.0835 g  $CuO$ .

$C_{10}H_9NO_4 \cdot Cu + 3H_2O$ . Ber.  $H_2O$  16.65,  $Cu$  19.58.

Gef. » 16.82, » 19.87, 19.43.

Der Äthylester der Säure,  $C_6H_5 \cdot CH(COOC_2H_5) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ , wurde nach E. Fischer dargestellt; er ist eine farblose Flüssigkeit mit schwachem, aber angenehmem Geruch, leicht löslich in Alkohol und Äther, in Wasser aber unlöslich, siedet ohne Zersetzung bei 195—196° unter 17 mm Druck.

0.1874 g Sbst.: 0.4342 g  $CO_2$ , 0.1208 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_{19}NO_4$ . Ber. C 63.35, H 7.24.

Gef. » 63.20, » 7.21.

Die Nitrosoverbindung des Äthylesters scheidet sich bei der Behandlung der Salzsäurelösung des Esters mit Natriumnitrit als ein gelbgefärbtes, dickflüssiges Öl aus; es ist leicht löslich in Alkohol und Äther und zeigt die Liebermannsche Reaktion; bei 220—221° (17 mm) destilliert diese Verbindung unter geringer Zersetzung über.

0.1712 g Sbst.: 13.8 ccm N (20°, 756 mm).

$C_{14}H_{18}N_2O_5$ . Ber. N 9.52. Gef. N 9.18.

Der Methylester dieser Säure,  $C_6H_5 \cdot CH(COOCH_3) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOCH_3$ , ist eine dicke, fast geruchlose, bei 188—189° (17 mm) siedende Flüssigkeit.

0.2139 g Sbst.: 11.2 ccm N (16°, 736 mm).

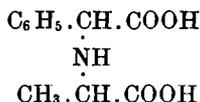
$C_{12}H_{15}NO_4$ . Ber. N 5.90. Gef. N 5.91.

Die Nitrosoverbindung dieses letzteren Esters,  $C_6H_5 \cdot CH(COOCH_3) \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot COOCH_3$ , ist eine sehr dicke, gelb gefärbte, in Alkohol und Äther leicht lösliche, in Wasser unlösliche Flüssigkeit; sie zeigt die Liebermannsche Reaktion und destilliert bei 201—203° (16 mm) unter geringer Zersetzung.

0.2102 g Sbst.: 17.6 ccm N (16°, 770 mm).

$C_{12}H_{14}N_2O_5$ . Ber. N 10.52. Gef. N 9.89.

*Symm. C-Methyl-C-phenyl-iminodiessigsäure,*



Der dieser Säure entsprechende Nitrilester wurde durch Einwirkung von Cyankalium und Acetaldehyd ( $\frac{1}{10}$  Mol.) auf das Äthylesterchlorhydrat der Phenyl-amino-essigsäure ( $\frac{1}{10}$  Mol.) unter den gewöhnlichen Bedingungen dargestellt. Die Menge des aus der ätherischen Lösung durch Sättigung mit Chlorwasserstoffgas gefällten sauren Nitrilesters betrug 22 g, was 81 % der Theorie ausmacht.

Nitrilester-chlorhydrat,  $C_6H_5 \cdot CH(COOC_2H_5) \cdot NH \cdot CH(CN)(CH_3), HCl$

stellte eine feinkrystallinische, sehr wenig in kaltem, absolutem Alkohol lösliche, in Äther unlösliche Masse vor; im zugeschmolzenen Capillarrohr schmilzt es unter Zersetzung bei 160—161°.

0.2437 g Sbst.: 0.1304 g AgCl. — 0.2259 g Sbst.: 20.8 ccm N (18°, 760 mm).

$C_{13}H_{17}N_2O_2Cl$ . Ber. Cl 13.19, N 10.43.

Gef. » 13.23, » 10.63.

In Wasser löst sich dieses Salz nicht, zersetzt sich aber bei der Behandlung mit Wasser unter Bildung des freien Nitrilesters und Salzsäure. In 20-prozentiger Salzsäure löst sich der Nitrilester auch nicht, beim Erwärmen aber geht er allmählich in Lösung unter gleichzeitiger hydrolytischer Spaltung; letztere verläuft dabei je nach den Bedingungen des Erwärmens in zwei Richtungen; wurde dieses Salz in 20-prozentiger Salzsäure durch mäßiges Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst und dann eingedampft, so werden hauptsächlich die Ester- und Nitrilgruppen und in sehr geringer Menge die Iminogruppe hydrolysiert. Unter solchen Bedingungen wurden

10 g des Chlorhydrats der Hydrolyse unterworfen; der trockne Rückstand wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit Ammoniak neutralisiert und mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt; dabei fiel ein krystallinischer Niederschlag von Phenyl-amino-essigsäure, welcher 1.2 g betrug, aus.

0.1816 g Sbst.: 14.7 ccm N ( $18^{\circ}$ , 746 mm).

$C_9H_9NO_2$ . Ber. N 9.27. Gef. N 9.17.

Das Filtrat von der Phenylaminoessigsäure wurde auf dem Wasserbade eingedampft und der trockne Rückstand durch sukzessive Behandlung mit Bleioxydhydrat und Schwefelwasserstoff in die freie Iminosäure übergeführt; es werden 3 g an Methyl-phenyl-iminodiessigsäure erhalten.

0.2434 g Sbst.: 12.6 ccm N ( $16^{\circ}$ , 772 mm).

$C_{11}H_{13}NO_4$ . Ber. N 6.27. Gef. N 6.13.

Die geringe Ausbeute an Iminosäure kann durch Verluste erklärt werden, das iminosaure Blei in Wasser sehr wenig löslich ist. Der Verlauf der Hydrolyse kann aber auf Grund der Ausbeute an Phenylaminoessigsäure, welche aus ihrer Chlorhydratlösung durch Neutralisation mit Ammoniak fast quantitativ ausgeschieden werden kann, festgestellt werden. Da bei der Hydrolyse 1.2 g der Phenylaminoessigsäure erhalten werden, so können nur 2.13 g des Chlorhydrats auch in der Iminogruppe hydrolysiert werden; bei diesen Bedingungen entsteht also hauptsächlich Iminosäure.

Andere Resultate erhielt man, wenn das Nitrilesterchlorhydrat durch Kochen in Lösung gebracht wurde. 5 g des Chlorhydrats wurden in einem mit absteigendem Kühler versehenen Kolben durch Kochen in 20-prozentiger Salzsäure gelöst; flüchtige Produkte der Hydrolyse destillierten in eine gut gekühlte Vorlage; im Destillat wurden durch Fuchsinchwefligsäure ein in Wasser leicht löslicher Aldehyd (Acetaldehyd) und durch Entstehung von Berlinerblau Cyanwasserstoffsäure nachgewiesen; aus dem Rückstand wurden 1.4 g Phenyl-amino-essigsäure:

0.1782 g Sbst.: 14 ccm N ( $14^{\circ}$ , 758 mm).

$C_9H_9NO_2$ . Ber. N 9.27. Gef. N 9.21,

und 0.35 g Methyl-phenyl-iminodiessigsäure,

0.2257 g Sbst.: 12.1 ccm N ( $18^{\circ}$ , 758 mm).

$C_{11}H_{13}NO_4$ . Ber. N 6.27. Gef. N 6.18,

erhalten.

Bei diesem Versuch müssen 2.5 g des Nitrilesterchlorhydrats in der Iminogruppe hydrolysiert worden sein, um 1.4 g der Phenylaminoessigsäure zu liefern.

Es ist möglich, daß nur einer der beiden stereoisomeren Nitrilester, welche nach der Theorie entstehen können, unbeständig ist und beim Kochen mit Salzsäure in der Iminogruppe hydrolysiert wird.

Nach diesen Versuchen kann der Verlauf der Hydrolyse durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:



Nach sieben Tagen wurden aus der Ätherschicht 14 g des Nitrilesterchlorhydrats, was 91 % der Theorie ausmacht, erhalten.

Das Nitrilesterchlorhydrat,



stellt ein krystallinisches, bei 156—157° schmelzendes, in absolutem Alkohol sehr wenig lösliches, in Äther unlösliches Pulver vor; aus alkoholischer Lösung krystallisiert es in feinen Nadeln.

0.1840 g Sbst.: 0.0776 g AgCl. — 0.2327 g Sbst.: 17.7 ccm N (18°, 744 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$ . Ber. Cl 10.72, N 8.47.

Gef. » 10.43, » 8.59.

In Wasser löst sich das Nitrilesterchlorhydrat nicht, zersetzt sich aber unter Bildung von Salzsäure und des freien Nitrilesters; letzterer kann nach nochmaliger Behandlung mit Wasser in reinem Zustande erhalten werden; er stellt eine bei Zimmertemperatur krystallinische, in Benzol, Alkohol und Äther leicht lösliche, in Wasser und Ligroin unlösliche Masse vor; bei 43—45° schmilzt er ohne merkliche Zersetzung.

0.2205 g Sbst.: 18.6 ccm N (18°, 745 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ . Ber. N 9.52. Gef. N 9.55.

Bei vollständig gleichen Bedingungen und mit den gleichen Mengen Ausgangsmaterial wurde ein Versuch der Synthese im Dunklen durchgeführt; nach 11 Tagen wurden aus der ätherischen Lösung 9.5 g (61 % der Theorie) des Nitrilesterchlorhydrats mit Schmp. 155—156° erhalten.

0.2551 g Sbst.: 0.1109 g AgCl.

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$ . Ber. Cl 10.72. Gef. Cl 10.80.

Im Sonnenlichte verläuft also diese Reaktion schneller, als im Dunklen.

In 20-prozentiger Salzsäurelösung löst sich das Nitrilesterchlorhydrat nicht merklich; beim Kochen aber geht es allmählich in Lösung unter vollständiger Zersetzung in Phenylaminoessigsäure, Benzaldehyd und Cyanwasserstoffsäure; 2 g Chlorhydrat wurden am absteigenden Kühler mit Salzsäure gekocht; im Destillat wurden Cyanwasserstoffsäure und Benzaldehyd, welcher bald an der Luft in Benzoesäure (Schmp. 120—121°) überging, nachgewiesen; aus dem Rückstand im Destillationskolben wurde Phenylaminoessigsäure in einer Ausbeute von 0.8 g (theoretische Ausbeute 0.9 g) erhalten.

Propio-imino-cycloheptan-carbonsäure<sup>1)</sup>.

Erster Versuch. Es wurden 21 g des Äthylesterchlorhydrats der Aminocycloheptancarbonsäure, 7 g Cyankalium und 5 g Acetaldehyd unter den gewöhnlichen Bedingungen in Reaktion gebracht. Nach zehn Stunden wurde das Reaktionsgemisch mit rauchender Salzsäure versetzt und dann auf dem Wasserbade erwärmt; nachdem der Äther ganz entfernt worden war, schied sich auf der Oberfläche der salzsauren Lösung ein ölförmiges Produkt aus; das letztere wurde mit Wasserdampf abdestilliert; es wurden 3 g einer bei 170—235° siedenden und nach Pfefferminz riechenden Flüssigkeit erhalten. Die salzsaure Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand mit Bleioxydhydrat und Schwefelwasserstoff bearbeitet. Die vom Schwefelblei abfiltrierte Lösung gab bei einer fraktionierten Krystallisation:

1. Krystalle mit süßem Geschmack 8 g, Schmp. 305—307°,

2. » » » » » 4 » » 267°

und 3. eine nicht krystallisierende, saure, in Wasser leicht lösliche Masse.

Erste Fraktion. Diese Krystalle waren in heißem Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich; beim Abkühlen setzte die wäßrige Lösung charakteristische Plättchen ab, welche im zugeschmolzenen Capillarrohr bei 305—307° schmelzen. Es war also Amino-cycloheptan-carbonsäure<sup>2)</sup>.

Zweite Fraktion. Aus der wäßrig-alkoholischen Lösung schied sich diese Substanz in Nadeln, welche sternförmige Aggregate bilden, aus; sie schmolz bei 265—267° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1800 g Sbst.: 24.1 ccm N (19°, 763 mm).

$C_8H_7NO_2$ . Ber. N 15.73. Gef. N 15.46.

Es war also Alanin.

Der nicht krystallisierende Rückstand wurde in Wasser gelöst und mit Kupfercarbonat gekocht; so wurden 3 g Kupfersalz erhalten.

Analyse des lufttrocknen Salzes:

1.4377 g Sbst.: 0.2093 g  $H_2O$ .

$C_6H_9NO_4Cu + 2H_2O$ . Ber.  $H_2O$  13.93. Gef.  $H_2O$  14.56.

Analyse des bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Salzes:

0.2375 g Sbst.: 0.0859 g  $CuO$ .

$C_6H_9NO_4Cu$ . Ber.  $Cu$  28.54. Gef.  $Cu$  28.89.

Danach war das Kupfersalz das der symmetrischen Dimethyliminodiessigsäure (Iminodipropionsäure<sup>3)</sup>).

Beim zweiten Versuche wurde aus ätherischer Lösung durch Chlorwasserstoffgas das Nitrilesterchlorhydrat der Propioimino-

<sup>1)</sup> Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **40**, 142; Chem. Zentralbl. **1908**, II, 502.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **39**, 1722 [1906]

<sup>3)</sup> Diese Berichte **40**, 1017 [1907].

cycloheptan-carbonsäure,  $\text{CH}_2\text{.CH(CN).NH.C}_7\text{H}_{13}\text{.COO C}_2\text{H}_5$ , HCl, ausgeschieden; es ist eine fein krystallinische, in Alkohol leicht lösliche, in Äther unlösliche Masse; im zugeschmolzenen Capillarrohr schmilzt es bei  $141\text{--}143^\circ$  unter starker Zersetzung.

0.3089 g Sbst.: 0.1632 g AgCl.—0.2077 g Sbst.: 19.1 ccm N ( $18^\circ$ , 759 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$ . Ber. Cl 12.91, N 10.20.

Gef. » 12.96, » 10.60.

Die mit Äther ausgezogene wäßrige Lösung wurde mit dem gleichen Volumen rauchender Salzsäure in einem mit aufsteigendem Kühler versehenen Kolben gekocht; die bei dieser Reaktion entstehenden Gase wurden in einem Gasometer gesammelt; die flüchtigen Produkte wurden aus dem Reaktionskolben nach beendigtem Kochen mit Wasserdampf abdestilliert.

Aus saurer, wäßriger Lösung wurden Amino-cycloheptan-carbonsäure (Schmp.  $306\text{--}307^\circ$ )

0.1661 g Sbst.: 11.9 ccm N ( $16^\circ$ , 745 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{(H}_2\text{O)}$ . Ber. N 8.00. Gef. N 8.18

und eine dicke, zähflüssige Masse erhalten; das letzte Produkt wurde in ein Kupfersalz übergeführt; aus dem Kupfersalz wurde eine krystallinische Säure, mit dem Schmp.  $240\text{--}290^\circ$ , welche bei der Analyse keine befriedigende Resulte gab, erhalten; diese Säure wurde nach E. Fischers Angaben esterifiziert; der Äthylester gab bei der Destillation unter 17 mm folgende Fraktionen:

1.  $60\text{--}123^\circ$  (0.3 g),
2.  $123\text{--}125^\circ$  (sehr geringe Menge),
3.  $125\text{--}127^\circ$  (0.7 g).

Die erste Fraktion besitzt einen aminartigen Geruch und stellt Amino-propionsäureäthylester vor.

In der dritten Fraktion war der Äthylester der Iminodipropionsäure<sup>2)</sup> enthalten.

0.1412 g Sbst.: 0.2858 g  $\text{CO}_2$ , 0.1105 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NO}_4$ . Ber. C 55.25, H 8.88.

Gef. » 55.21, » 8.75.

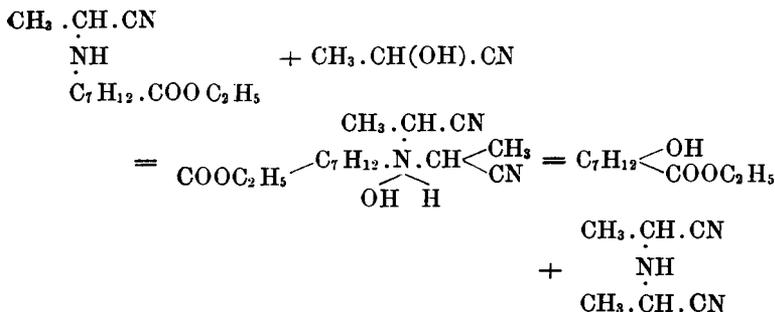
Aus den mit Wasserdampf abdestillierten Produkten wurden 0.2 g einer bei  $185\text{--}190^\circ$  siedenden Flüssigkeit erhalten; mit Phenylisocyanat behandelt gab diese Flüssigkeit einen krystallinischen Niederschlag, welcher bei  $210\text{--}220^\circ$  unter Zersetzung schmilzt; diese

<sup>1)</sup> N. Zelinsky und G. Stadnikoff, diese Berichte 89, 1722 [1906].

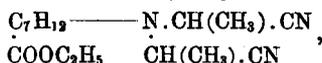
<sup>2)</sup> Ciamician und Silber, diese Berichte 89, 3942 [1906].



Propioiminocycloheptancarbonsäure bildet mit dem Nitril der Oxypionsäure eine Verbindung vom Ammoniumtypus; die letztere ist aber unbeständig und zerfällt alsbald in das Iminodipropionitril und den Ester der Oxysubersäure:



Man kann auch als Erklärung der letzteren Reaktion annehmen, daß Iminodipropionsäure ein Produkt der Hydrolyse eines Nitrilonitrils,



sei; hätte aber die Bildung dieses Nitrilonitrils bei der beschriebenen Reaktion stattgefunden, so wäre das Nitrilonitril in die ätherische Lösung übergegangen; dieses aber ist nicht geschehen, und deshalb muß man die erste Erklärung als wahrscheinlichste annehmen.

Moskau, November 1908.

### 680. M. Dittrich: Über die Bestimmung des Cers und anderer seltenen Erden in Gesteinen.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 7. Dezember 1908.)

Die Veröffentlichung des Deutschen Reichs-Patentes Nr. 202523 (R. J. Meyer, Berlin, Verfahren zur Herstellung von Scandium bzw. Scandiumverbindungen aus Mineralien), sowie die Arbeit von Hauser<sup>1)</sup> veranlaßt mich, einige Beobachtungen schon jetzt mitzuteilen, welche ich bei dem Versuch gemacht hatte, geringe Mengen seltener Erden neben großen Mengen Eisen, Tonerde usw., wie sie z. B. in Gesteinen vorkommen, zu bestimmen, besonders da meine Resultate sich mit denen genannter Forscher decken.

<sup>1)</sup> Ztschr. f. analyt. Chem. **47**, 677 [1908].