

4. G. Stadnikoff: Über Imino-dicarbonensäuren.

[Aus dem Organischen Laboratorium der Universität Moskau.] II¹⁾.

(Eingegangen am 9. Dezember 1910.)

C-Isobutyl-iminodiessigsäure. Der dieser Säure entsprechende Nitrilester wurde durch Einwirkung von Cyankalium und Isopropyl-acetaldehyd auf Glykokoll-äthylester-chlorhydrat dargestellt. Bei dem ersten Versuch wurde die Reaktion unter denselben Bedingungen wie bei der Synthese der Propio-iminoessigsäure²⁾ durchgeführt; nur wurde das Reaktionsgemisch auf einer Schüttelmaschine bei Zimmertemperatur 25 Stunden lang geschüttelt. Das Reaktionsprodukt wurde durch Kochen mit Salzsäure verseift und die Lösung auf dem Wasserbade abgedampft; die aus dem Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogenen organischen Salze wurden nach E. Fischers Verfahren esterifiziert.

Nach dem Erkalten der mit Chlorwasserstoffgas gesättigten alkoholischen Lösung schied sich eine große Menge des Glykokollester-chlorhydrats aus; dies zeigte, daß die betreffende Iminosäure nur in geringer Ausbeute entstand. Das Glykokollester-chlorhydrat wurde abgesaugt und der Imino-säureester nach der Entfernung des Alkohols bei 35—40° unter vermindertem Druck in freiem Zustande abgeschieden. Es waren 4 g des Iminosäureesters erhalten, was nur 16% der Theorie ausmacht. Diese schlechte Ausbeute könnte man dadurch erklären, daß die erwartete Isobutyliminodiessigsäure unbeständig ist und beim Kochen mit Salzsäure an der Iminogruppe hydrolysiert wird; weitere Versuche zeigen aber, daß diese Annahme unrichtig ist. Die schlechte Ausbeute der Iminosäure erklärt sich durch eine geringe Geschwindigkeit der Reaktion des Glykokollesters mit dem Nitril der Isobutyl-oxyessigsäure; dies kann man als eine neue Stütze für die in der ersten Mitteilung »Über Iminodicarbonensäuren« ausgesprochene Regel, daß »die Schnelligkeit der Bildung von Derivaten der Iminosäuren mit der Zunahme der Molekulargröße der Oxynitrile abnimmt«, betrachtet werden.

Zweiter Versuch. Es wurden 14 g des Glykokollesterchlorhydrats und 7 g Cyankalium mit 10 ccm Wasser befeuchtet und mit der ätherischen Lösung des Isopropylacetaldehyds (8.6 g) bedeckt; das Reaktionsgemisch wurde kräftig geschüttelt und bei Zimmertemperatur im Sonnenlichte stehen gelassen. Nach 10 Tagen wurden aus der Ätherschicht 20 g des Nitrilesterchlorhydrats, was 85% der Theorie ausmachte, erhalten.

¹⁾ B. 41, 4364 [1908].

²⁾ B. 40, 4350 [1907].

Chlorhydrat des Nitrilesters der Isobutyl-iminodiessigsäure, $C_4H_9 \cdot CH \cdot (CN) \cdot NH \cdot (HCl) \cdot CH_2 \cdot COO \cdot C_2H_5$, stellt eine feinkrystallinische, in Alkohol leicht lösliche, in Äther unlösliche Masse vor; aus alkoholischer Lösung schied sich beim Verdunsten mit Wasser der freie Nitrilester nicht aus; in Wasser löst sich das Nitrilesterchlorhydrat sehr leicht ohne merkliche Zersetzung. Das Salz ist aber unbeständig, und es geht beim Schütteln der wäßrigen Lösung des Nitrilesterchlorhydrats mit Äther der freie Nitrilester in die ätherische Schicht über, welche dann Lackmuspapier bläut. Im zugeschmolzenen Capillarrohr schmilzt das Nitrilesterchlorhydrat unter Zersetzung bei 142° .

0.2726 g Sbst.: 0.1670 g AgCl.

$C_{10}H_{19}N_2O_2Cl$. Ber. Cl 15.11. Gef. Cl 15.15.

Der freie Nitrilester schied sich beim Behandeln einer wäßrigen Lösung des Chlorhydrats mit Ammoniak als eine Ölschicht aus. Er stellt eine sehr unangenehm süßlich riechende Flüssigkeit dar. Beim Destillieren siedete der Nitrilester unter merklicher Zersetzung bei $141-151^\circ$ (18 mm).

0.1424 g Sbst.: 17.1 ccm N (22° , 741 mm).

$C_{10}H_{18}N_2O_2$. Ber. N 14.13. Gef. N 13.26.

Beim Kochen von 6 g des Nitrilesterchlorhydrats mit 20-prozentiger Salzsäure entwickelte sich keine Spur von Kohlensäure oder Kohlenoxyd; in der salzsauren Lösung kann man auch keinen Aldehyd nachweisen. Es ist also die Isobutyl-iminodiessigsäure sehr beständig, und auch beim Kochen mit Salzsäure zerfällt sie nicht in die Aminosäure und Oxyssäure.

Das chlorwasserstoffsaurer Salz dieser Iminosäure stellt eine in Wasser, Alkohol und Methylalkohol lösliche, in Äther und Aceton unlösliche krystallinische Masse vor; im zugeschmolzenen Capillarrohr schmilzt das Salz unter Zersetzung bei $220-221^\circ$. Das Salz ist unbeständig; aus seiner wäßrigen Lösung schied sich nicht reines Chlorhydrat aus, sondern ein Gemisch der freien Iminosäure und ihres Chlorhydrats.

Nach einmaligem Umkrystallisieren wurde erhalten:

0.2998 g Sbst.: 0.1421 g AgCl.

$C_8H_{16}NO_4Cl$. Ber. Cl 15.71. Gef. Cl 11.72.

Zweimal umkrystallisiert:

0.2357 g Sbst.: 0.0799 g AgCl.

$C_8H_{16}NO_4Cl$. Ber. Cl 15.71. Gef. Cl 8.38.

C-Isobutyl-iminodiessigsäure, $C_4H_9 \cdot CH(COOH) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$, wurde durch sukzessive Behandlung des salzsauren Salzes mit Bleihydroxyd und Schwefelwasserstoff erhalten; aus der wäßrigen Lösung krystallisiert diese Säure in feinen Nadeln, welche sternförmige Aggre-

gate bilden; im zugeschmolzenen Capillarrohr schmilzt sie unter Zersetzung bei 210—215°.

0.2267 g Sbst.: 15.1 ccm N (22°, 746 mm).

$C_8H_{15}NO_4$. Ber. N 7.41. Gef. N 7.40.

Der Diäthylester der Säure stellt eine farblose, bei 146° (16 mm Druck) siedende, in Alkohol und Äther leicht lösliche, in Wasser unlösliche Flüssigkeit dar.

0.1655 g Sbst.: 0.3552 g CO_2 , 0.1405 g H_2O .

$C_{12}H_{23}NO_4$. Ber. C 58.72, H 9.47.

Gef. » 58.54, » 9.49.

Die Nitrosoverbindung des Äthylesters, $C_4H_9.CH(COO C_2H_5).N(NO).CH_2.COO C_2H_5$, ist eine gelbe, dicke, bei 179° (17 mm Druck) siedende Flüssigkeit; sie zeigt die Liebermannsche Reaktion.

α -Propio- β -imino-buttersäure.

Die zur Synthese dieser Säure angewandte β -Amino-buttersäure wurde durch Einwirkung von Ammoniak auf Crotonsäure dargestellt. Das Chlorhydrat des β -Amino-buttersäure-äthylesters wurde nicht in kristallinischem Zustande erhalten; sondern zur Synthese der Iminosäure als ein dicker Sirup angewandt. Die Reaktion wurde unter denselben Bedingungen wie die Synthese der Propio-imino-essigsäure durchgeführt.

Es wurden 0.3 Mol. des Aminosäureesterchlorhydrats mit der betreffenden Menge des Acetaldehyds und Cyaukalium in Reaktion gebracht, das Reaktionsprodukt durch Kochen mit Salzsäure verscift, die Lösung auf dem Wasserbade abgedampft und aus dem trocknen Rückstand das Salz der Iminosäure mit absolutem Alkohol ausgezogen; die alkoholische Lösung wurde dann nach E. Fischers Verfahren esterifiziert und der Iminosäureester nach Entfernung des Alkohols durch Behandlung des Chlorhydrats mit Kaliumcarbonat in freiem Zustande abgeschieden.

Bei der Destillation unter vermindertem Druck wurden folgende Fraktionen erhalten: 58—125° (9 g), 128—132° (50 g), 132—175° (1 g); Druck: 12 mm.

Es wurden also 50 g des betreffenden Iminosäureesters erhalten, was, auf den bei der Reaktion verbrauchten β -Amino-buttersäureäthylester bezogen, 94% der theoretischen Ausbeute ausmacht.

Das salzsaure Salz der Iminosäure wurde in reinem Zustande durch Kochen des Iminosäureesters mit Salzsäure erhalten. Beim Abdampfen der salzsauren Lösung auf dem Wasserbade schied sich das Salz in feinen Nadeln aus; das Salz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Äther und Aceton unlöslich; im zugeschmolzenen Capillarrohr schmilzt es unter Zersetzung bei 185—188°.

0.2934 g Sbst.: 0.1972 g AgCl.

$C_7H_{14}NO_4Cl$. Ber. Cl 16.75. Gef. Cl 16.61.

Durch sukzessive Behandlung des salzsauren Salzes mit Bleioxydhydrat und Schwefelwasserstoff wurde die Iminosäure im freien Zustande erhalten.

Diese Säure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{COOH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, ist in Wasser leicht löslich, in Alkohol, Methylalkohol, Äther und Aceton unlöslich; aus wäßriger Lösung schied sich die Iminosäure in Nadeln, welche unter Zersetzung bei 216° schmelzen, aus.

0.1810 g Sbst.: 13 ccm N (17° , 744 mm).

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_4$. Ber. N 8.00. Gef. N 8.15.

Auch diese Iminosäure verhält sich gegen eine Ätznatronlösung wie eine einbasische Säure; Titer der Ätznatronlösung: 7.637; Indicator: Phenolphthalein.

I. 0.3115 g Sbst. verbrauchten 9.35 ccm. — II. 0.2876 g Sbst. verbrauchten 8.6 ccm.

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}(\text{COOH})_2$. Ber. I. 18.66, II. 17.23 ccm.

Der Äthylester der Iminosäure stellt eine farblose, bewegliche, in Wasser wenig, in Alkohol und Äther leicht lösliche, bei 131° (15 mm Druck) siedende Flüssigkeit dar.

0.1600 g Sbst.: 0.3333 g CO_2 , 0.1301 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{NO}_4$. Ber. C 57.08, H 9.17.

Gef. = 56.82, » 9.10.

Die Nitrosoverbindung des Äthylesters ist eine gelbe, dicke, in Alkohol und Äther leicht lösliche, in Wasser unlösliche, bei 185° (17 mm Druck) siedende Flüssigkeit, welche die Liebermannsche Reaktion zeigt.

Destilliert man das Calciumsalz der Iminosäure, so entsteht eine basisch riechende Flüssigkeit, welche mit einem mit Salzsäure angefeuchteten Fichtenspan Pyrrrolreaktion zeigt.

5. G. Stadnikoff: Über die Einwirkung von Ammoniak auf ungesättigte Säuren.

(Eingegangen am 9. Dezember 1910.)

Eschweiler¹⁾ hat gezeigt, daß bei der Einwirkung von Ammoniak auf Methylen-cyanhydrin das Endprodukt der Reaktion in einer Beziehung zur Masse des angewandten Ammoniaks steht; wird ein großer Überschuß an Ammoniak angewandt, so entsteht hauptsächlich Aminonitril; bei geringer Menge Ammoniak nimmt die Ausbeute an Aminonitril ab, und es entsteht als Hauptprodukt Iminodinitril oder Nitrilotrinitril.

¹⁾ A. 278, 231.