

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.)

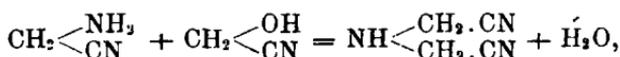
Eschweiler¹⁾ hat gezeigt, daß bei der Einwirkung von Ammoniak auf Methylen-cyanhydrin das Endprodukt der Reaktion in einer Beziehung zur Masse des angewandten Ammoniaks steht; wird ein großer Überschuß an Ammoniak angewandt, so entsteht hauptsächlich Aminonitril; bei geringer Menge Ammoniak nimmt die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

¹⁾ A. 278, 231.

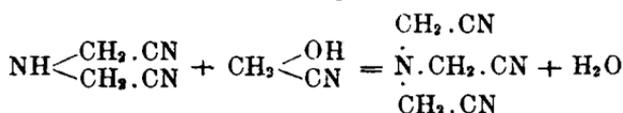
Nimmt man die von mir gegebene Erklärung des Mechanismus der Streckerschen Reaktion an, so wird die Entstehung von Amino-, Imino- und Nitrilo-nitril bei der Einwirkung von Ammoniak auf Methylen-cyanhydrin im Sinne des Goldberg-Waageschen Gesetzes ganz verständlich; die Reaktion von Ammoniak mit Methylen-cyanhydrin,



erreicht bald ihre Gleichgewichtsgrenze, und eine neue Bildung des Aminonitrils kann nur dann eintreten, wenn das entstehende Aminonitril in einer anderen Reaktion verbraucht wird; da andererseits in unserem Reaktionsgemisch freies Methylen-cyanhydrin zugegen ist, wirkt dasselbe auf das gebildete Aminonitril ein, und es entsteht Iminodinitril:



In diesem Moment kann alles Ammoniak verbraucht werden, und neue Entstehung von Aminonitril ist unmöglich; dadurch erreicht auch die zweite Reaktion ihre Grenze, und das Methylen-cyanhydrin beginnt auf das Iminonitril nach folgendem Schema:



einzuwirken. Am Ende werden als Hauptprodukte der Eschweilerschen Reaktion Imino- und Nitrilo-nitrile entstehen.

Ganz analoge Prozesse kann man bei der Einwirkung von Ammoniak auf ungesättigte Säuren erwarten, und es war sehr interessant, diese Reaktion zu studieren, um sich zu überzeugen, daß auch hier das Resultat in einer Beziehung zur Masse des angewandten Ammoniaks steht.

In meinen früheren Mitteilungen habe ich gezeigt, daß kein prinzipieller Unterschied zwischen Ammoniak, Amino-nitril und Aminosäureester in Bezug auf ihre Reaktionsfähigkeit besteht. Man kann deswegen annehmen, daß auch bei der Einwirkung von Ammoniak auf eine ungesättigte Säure das Ammoniumsalz der entstandenen Aminosäure, deren Aminogruppe zu denselben Reaktionen wie diejenige des Aminosäureesters fähig sein muß, an die Doppelbindung ungesättigter Säuren sich anlagern und zur Bildung einer Iminodicarbonsäure führen wird; zu diesem Zweck muß man nur die Menge des einwirkenden Ammoniaks gegenüber der ungesättigten Säure entsprechend vermindern.

Für die Richtigkeit solcher Vorstellungen sprechen folgende Tatsachen.

1. W. Körner und A. Menozzi¹⁾ haben gezeigt, daß bei der Einwirkung des Methylamins auf den Maleinsäure-äthylester *N*-Methyl-asparaginsäureester entsteht. Man muß erwarten, daß auch Aminosäureester und das Ammoniumsalz einer Aminosäure sich an die Doppelbindung einer ungesättigten Säure anlagern werden.

2. Dieselben Forscher²⁾ haben bei der Einwirkung von Ammoniak auf Maleinsäure geringe Mengen einer nicht krystallisierenden Substanz, welche voraussichtlich eine Amino-tetracarbonsäure sein wird, erhalten.

Experimenteller Teil.

Die Einwirkung eines großen Überschusses von Ammoniak auf Crotonsäure haben schon früher Engel³⁾ und Fischer⁴⁾, die ausschließlich (?) β -Amino-buttersäure erhalten haben, studiert. Ich habe daher nur die Einwirkung von 4 Mol. des Ammoniaks bei dem ersten Versuch und 2 Mol. Ammoniak bei dem zweiten Versuch auf 1 Mol. Crotonsäure untersucht.

Erster Versuch. Es wurden 30 g Crotonsäure mit entsprechender Menge Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren 20 Stunden lang auf 130–140° erbitzt.

Das Reaktionsprodukt wurde auf dem Wasserbade bis zur Entfernung des Ammoniaks abgedampft, mit einem Überschuß von Salzsäure angesäuert und nochmals abgedampft; dem trocknen Rückstande wurden die organischen Salze mit absolutem Alkohol entzogen und die alkoholische Lösung wurde durch Sättigen mit Chlorwasserstoffgas esterifiziert; die Ester wurden dann nach E. Fischers Verfahren im freien Zustande abgeschieden.

Bei der Destillation (15 mm) wurden folgende Fraktionen erhalten: 60–90° (30 g), 90–143° (0.5 g), 143–148° (5 g).

Die erste Fraktion siedete bei wiederholter Destillation bei 63–65° (15 mm); nach E. Fischer siedet der β -Amino-buttersäure-äthylester bei 59–60° (12 mm). Der Ester wurde durch Kochen mit Wasser hydrolysiert und die wäßrige Lösung auf dem Wasserbade abgedampft; der Rückstand stellte eine zähe, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse vor; aus alkoholischer Lösung beim Verdünnen mit Äther schied sich die Säure als eine dicke Masse aus, welche einige Tage später krystallisierte. Im zugeschmolzenen Capillarrohr

¹⁾ B. 22, Ref. 735 [1889]. ²⁾ B. 21, Ref. 86 [1888].

³⁾ Bl. 50; 102. ⁴⁾ B. 34, 433 [1901].

schmilzt die Säure bei 185–187°, ohne merkliche Zersetzung; nach Weidel⁵⁾ schmilzt die β -Amino-buttersäure bei 184°.

Die dritte Fraktion ging bei erneuter Destillation bei 149–150° (15 mm) über.

Zweiter Versuch. Es wurden 45 g der Crotonsäure mit wäßrigem Ammoniak 10 Stunden lang auf 130–140° erwärmt; das Reaktionsprodukt wurde derselben Aufarbeitung, wie beim ersten Versuch, unterworfen.

Bei der Destillation (13 mm) wurden folgende Fraktionen erhalten: 25–60° (1 g), 60–68° (23 g), 68–140° (1 g), 140–148° (12 g).

Die zweite Fraktion ging bei einer weiteren Destillation bei 62–64° (15 mm) über; es war also der β -Amino-buttersäure-äthylester.

Die vierte Fraktion siedete, mehrmals destilliert, bei 147–150° (15 mm).

Diese letzte Fraktion wurde mit der dritten des ersten Versuchs zusammengebracht und das Gemisch wiederum destilliert; dabei ging fast alles bei 150–150.5° (15 mm) über.

0.1658 g Sbst.: 0.3584 g CO₂, 0.1405 g H₂O.

C₁₃H₂₃NO₄. Ber. C 58.72, H 9.47.

Gef. » 58.96, » 9.48.

Es war also *symm.* β -Imino-dibuttersäure-äthylester, NH[CH(CH₃).CH₂.CO.OC₂H₅]₂.

Dieses Ergebnis der beiden Versuche ist nun in folgender Tabelle zusammengefaßt:

	Erster Versuch		Zweiter Versuch	
In der Reaktion verbrauchte Crotonsäure	23.2 g	77.3%	23.6 g	52.4%

Von der verbrauchten Crotonsäure bildeten sich nun folgende Mengen Ammoniumsalz der beiden Säuren:

der Aminosäure	19.7 g	84.9%	15.1 g	64%
der Iminosäure	3.5 »	15.1 »	8.5 »	36 »

Der β -Iminodibuttersäureäthylester stellt eine bewegliche, fast geruchlose, in Alkohol und Äther sehr leicht lösliche Flüssigkeit vor; in Wasser löst sich dieser Ester ziemlich leicht; 11 ccm Wasser lösen bei 18° 1 ccm des Esters.

Die diesem Ester entsprechende Iminosäure wurde nicht in kristallinischem Zustande erhalten; die Säure ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, in Äther unlöslich.

⁵⁾ M. 17, 185.

Das Kupfersalz der Iminosäure, $\text{NH}[\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COO}]_2\text{Cu}$, wurde durch Behandlung einer wäßrigen Lösung der Säure mit Kupfercarbonat erhalten; nach Abdampfen der dunkelblauen Lösung auf dem Wasserbade blieb eine dicke Masse zurück, welche durch wiederholtes Auflösen und darauf folgendes Ausfällen durch Zusatz von Äther zur alkoholischen Lösung zum Krystallisieren gebracht wurde. Das Kupfersalz stellt ein feinkrystallinisches, in Wasser leicht, in Alkohol wenig lösliches Pulver vor.

Analyse des bei 130° bis zum konstanten Gewicht getrockneten Salzes:

0.4879 g Subst.: 0.1563 g CuO.

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_4\text{Cu}$. Ber. Cu 25.36. Gef. Cu 25.60.

Bei der Einwirkung von 3 Mol. Ammoniak auf 1 Mol. Fumarsäure habe ich auch eine Iminosäure erhalten. Es wurden 20 g Fumarsäure, 38 ccm wäßriges Ammoniak ($d = 0.908$) und 50 ccm Wasser in zugeschmolzenen Röhren 20 Stunden lang bis $120-130^\circ$ erhitzt. Die erhaltene Lösung wurde auf dem Wasserbade bis zur Entfernung des Ammoniaks abgedampft, der Rückstand mit Salzsäure bis zur schwachen Reaktion auf Tropäolin angesäuert und von neuem abgedampft; es blieb dabei eine breiähnliche Masse zurück, welche bei Behandlung mit kaltem Wasser einen krystallinischen Niederschlag hinterließ.

Dieser Niederschlag (3 g) löste sich leicht in kochendem Wasser, in kaltem aber schwer; aus wäßriger Lösung umkrystallisiert sublimierte er im Capillarrohr oberhalb 200° .

0.2085 g Subst.: 0.3134 g CO_2 , 0.0667 g H_2O .

$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$. Ber. C 41.36, H 3.48.

Gef. » 41.00, » 3.58.

Diese Substanz war stickstofffrei; es war also die bei der Reaktion nicht verbrauchte Fumarsäure.

Die bei der Isolierung der Fumarsäure erhaltene wäßrige Lösung wurde auf dem Wasserbade abgedampft und der Rückstand einige Tage im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet; die aus dem Rückstand mit absolutem Alkohol extrahierte Substanz stellte eine nicht krystallisierende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, in Äther und Aceton unlösliche Masse vor. Diese Substanz wurde in zwei Portionen geteilt; ein Teil wurde einer Aufarbeitung mit Bleihydroxyd und Schwefelwasserstoff zwecks Gewinnung der freien Säure unterworfen, der andere Teil aber in üblicher Weise esterifiziert. Es hat nur die zweite Methode zu definitiven Resultaten geführt.

Die Ester wurden nach E. Fischers Verfahren in freiem Zustande abgeschieden und unter vermindertem Druck (17 mm) überdestilliert; es wurden folgende Fraktionen erhalten: $130-170^\circ$ (3 g), $170-215^\circ$ (sehr wenig), $215-220^\circ$ (2 g).

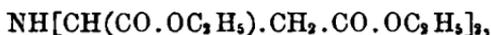
Aus der Fraktion 130—170° wurde nach zweimaliger Destillation eine bei 130—131° (14 mm) siedende Substanz erhalten; es war Asparaginsäure-äthylester, welcher nach den Angaben von Körner und Menozzi bei 150—154° (25 mm) siedet.

0.1139 g Sbst.: 2112 g CO₂, 0.0830 g H₂O.

C₈H₁₅NO₄. Ber. C 50.75, H 8.00.

Gef. » 50.58, » 8.15.

Die dritte Fraktion siedete bei wiederholter Destillation bei 215—217° (15 mm); es war Iminodibernsteinsäure-äthylester,



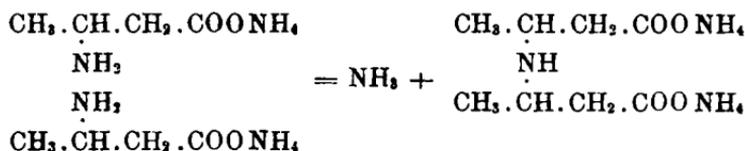
eine dicke, in Alkohol und Äther lösliche, in Wasser unlösliche Flüssigkeit.

I. 0.1665 g Sbst.: 0.3261 g CO₂, 0.1142 g H₂O. — II. 0.3695 g Sbst.: 13.8 ccm N (23°, 743 mm).

C₁₆H₂₇NO₈. Ber. C 53.14, H 7.55, N 3.88.

Gef. » 53.42, » 7.67, » 4.11.

Die Entstehung von Iminosäure bei der Einwirkung von wäßrigem Ammoniak auf die ungesättigte Säure könnte man übrigens auch durch die Annahme erklären, daß das bei dieser Reaktion entstandene Ammoniumsalz der β-Amino-buttersäure nach folgendem Schema:



weiter reagieren kann. Um die Unzulänglichkeit einer solchen Erklärung zu beweisen, habe ich die Einwirkung von Ammoniumsalz des Glykokolls auf das Ammoniumsalz der Crotonsäure studiert; bei diesem Versuche zeigte die Bildung der Imino-essig-β-buttersäure, daß das Ammoniumsalz der Amino-buttersäure mit dem Ammoniumsalz der Crotonsäure vielmehr nach dem früher gegebenen Schema reagiert, und daß unsere Erklärung des Reaktionsmechanismus bei der Einwirkung von Ammoniak auf ungesättigte Säuren richtig ist.

Es wurden 11 g Crotonsäure, 9.5 g Glykokoll, 100 ccm Wasser und 18.5 ccm wäßriger Ammoniaklösung (d = 0.908) in zugeschmolzenen Röhren 30 Stunden lang auf 120—130° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf dem Wasserbade abgedampft, mit Salzsäure angesäuert, wiederum abgedampft und der Rückstand einige Tage über Schwefelsäure getrocknet; die organischen salzsauren Salze wurden mit absolutem Alkohol ausgezogen. Die mit Chlorwasserstoffgas gesättigte alkoholische Lösung schied beim Abkühlen eine ziemlich

große Menge des Glykokollester-chlorhydrats aus, welches bei 144° schmolz.

Nach der Entfernung des Alkohols wurden die Ester nach E. Fischers Verfahren in freiem Zustande abgeschieden. Bei der Destillation unter vermindertem Druck (15 mm) wurden folgende Fraktionen erhalten: 62—80° (8 g), 68—137° (sehr wenig), 137—139° (5 g).

Die erste Fraktion besteht aus dem β -Amino-buttersäure-äthylester.

Die dritte Fraktion ging bei einer neuen Destillation bei 144° (19 mm) über.

0.1362 g Sbst.: 0.2773 g CO₂, 0.1094 g H₂O.

C₁₀H₁₉NO₄. Ber. C 55.25, H 8.83.

Gef. » 55.53, » 8.99.

Es war also

Imino-essig- β -buttersäureäthylester,
C₂H₅O.OC.CH₂.NH.CH(CH₃).CH₂.CO.OC₂H₅,

welcher eine bewegliche, in Alkohol und Äther leicht lösliche Flüssigkeit darstellt. Es wurden für diesen Ester $d_4^{20} = 1.0340$ und $n_D^{20} = 1.4370$ gefunden.

Der Ester wurde durch Kochen mit Salzsäure verseift, die Lösung abgedampft und aus dem Rückstand durch Behandlung mit Bleihydroxyd und Schwefelwasserstoff die freie Iminosäure abgeschieden.

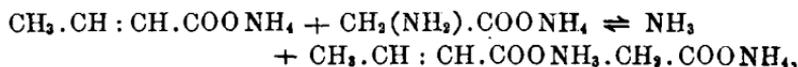
Die Iminosäure, HOOC.CH₂.NH.CH(CH₃).CH₂.COOH, stellt feine, in heißem Wasser leicht lösliche, in organischen Lösungsmitteln unlösliche, bei 200° unter Zersetzung schmelzende Nadeln dar.

0.2404 g Sbst.: 18.8 ccm N (19°, 757 mm).

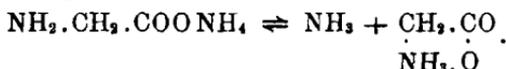
C₆H₁₁NO₄. Ber. N 8.69. Gef. N 8.95.

Es lagert sich also das Ammoniumsalz des Glykokolls an die Doppelbindung des Salzes der Crotonsäure an.

Die bei dieser Reaktion erhaltene β -Amino-buttersäure entstand bei der Einwirkung des Ammoniaks auf die Crotonsäure. Das Ammoniak bildet sich einerseits durch Umsetzung der Ammoniumsalze der Crotonsäure und des Glykokolls nach dem Schema



andererseits durch Dissoziation des Ammoniumsalzes des Glykokolls nach der Gleichung



Es war sehr interessant, diese Reaktion zur Synthese der α , β -Iminosäuren anzuwenden; da aber die Iminosäure unter den beschriebenen Bedingungen nur in geringer Ausbeute entsteht, während eine bedeutende Menge ungesättigter Säure durch Einwirkung von Ammoniak in eine β -Aminosäure sich umwandelt, habe ich die Umsetzung der Natriumsalze des Glykokolls und der Crotonsäure studiert und dabei die Imino-essig- β -buttersäure in befriedigender Ausbeute erhalten.

Es wurden 15 g Glykokoll (0.2 Mol.), 17.4 g (0.2 Mol.) Crotonsäure, 16 g Ätznatron (0.4 Mol.) und 100 ccm Wasser mit Rückflußkühler 24 Stunden lang gekocht. Die Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert und auf dem Wasserbade abgedampft; aus dem Rückstand wurden die Ester in üblicher Weise in freiem Zustande erhalten. Bei der Destillation unter vermindertem Druck wurde der bei 136—138° (12 mm) siedende Iminosäureester erhalten; die Ausbeute betrug 19 g, was 45% der Theorie ausmacht.

Nach einer neuen Destillation wurden für diesen Ester der Sdp. 136° (12 mm) und $n_D^{20} = 1.4370$ gefunden. Um zu beweisen, daß die Iminogruppe bei der Anlagerung von Glykokoll an die Crotonsäure die β -Stellung einnimmt, habe ich die *C*-Äthyl-iminodiessigsäure nach meiner Methode durch Einwirkung von Cyankalium und Propionaldehyd auf das Chlorhydrat des Glykokoll-äthylesters dargestellt; da die Konstitution dieser Iminosäure durch ihre Synthese bestimmt war, kann man die Frage über die Konstitution der bei der Einwirkung von Glykokoll auf Crotonsäure in alkalischer Lösung erhaltenen Iminosäure durch Vergleich der Eigenschaften dieser beiden Säuren entscheiden.

C-Äthyl-iminodiessigsäure, $\text{HOOC.CH}_2\text{.NH.CH(C}_2\text{H}_5\text{).COOH}$, schied sich aus wäßriger Lösung in langen Prismen, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten und bei 104—105° ohne Zersetzung schmelzen.

I. 0.1341 g Sbst.: 0.1978 g CO_2 , 0.0882 g H_2O . — II. 0.2370 g Sbst.: 16.7 ccm N (23°, 745 mm).

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Ber. C 40.19, H 7.32, N 7.82.

Gef. » 40.24, » 7.36, » 7.78.

Das salzsaure Salz dieser Iminosäure wurde durch Kochen mit Salzsäure aus dem Äthylester erhalten; es stellt eine feinkrystallinische, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, in Äther unlösliche Masse vor; im zugeschmolzenen Capillarrohr schmilzt es unter Zersetzung bei 175—177°.

0.3030 g Sbst.: 0.2168 g AgCl.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_4\text{Cl}$. Ber. Cl 17.94. Gef. Cl 17.69.

Der Diäthylester dieser Säure stellt eine bewegliche, in Alkohol und Äther leicht lösliche, bei 132° (14 mm) siedende Flüssigkeit vom spez. Gew. $d_4^{20} = 1.0353$ und $n_D^{20} = 1.4360$ vor.

0.1586 g Sbst.: 0.3227 g CO₂, 0.1254 g H₂O.

C₁₀H₁₉N O₄. Ber. C 55.25, H 8.83.

Gef. » 55.50, » 8.84.

Die Eigenschaften der beiden Äthylester dieser Iminosäuren sind in folgender Tabelle zusammengefaßt.

	Ester der Äthylimino- diessigsäure	Ester der β -Butterimino- essigsäure
Sdp.	132° (14 mm)	139° (14 mm)
d_4^{20}	1.0353	1.0340
n_D^{20}	1.4360	1.4370

Die Eigenschaften dieser Ester, ebenso wie diejenigen der ihnen entsprechenden Iminosäuren zeigen unter einander einen so großen Unterschied, daß kein Zweifel in der verschiedenen Konstitution dieser Iminosäuren bestehen kann; es entstehen also bei der Einwirkung von Salzen der α -Aminosäuren auf das Salz einer α, β -ungesättigten Säure die α, β -Iminodicarbonsäuren.

6. F. W. Semmler und B. Zaar:

Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle.

(Konstitution des Perilla-Aldehyds, C₁₀H₁₄O.)

(Eingegangen am 19. Dezember 1910.)

Die HHrn. Schimmel & Co. in Leipzig¹⁾ beschreiben ein ätherisches Öl, das aus der in Japan vorkommenden Perilla nankinensis Decne. (Perilla arguta Benth.; Ocimum crispum Thunb., Labiatae) durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen wurde. Es gelang ihnen, aus dem Öle einen Aldehyd C₁₀H₁₄O zu isolieren, der folgende Daten zeigte:

Sdp_{4.5} = 91°, Sdp₉ = 104°, Sdp₇₅₀ = 237°, $d_{20} = 0.9645$, $d_{15} = 0.9685$, $[\alpha]_D = -146^\circ$, $[\alpha]_D = -150.7^\circ$, $n_D^{20} = 1.50693$.

Es wurde ein Oxim vom Schmp. 102°, ein Phenylhydrazon vom Schmp. 107.5°, durch Oxydation mit aufgeschlämmtem Silberoxyd oder

¹⁾ Berichte Schimmel & Co., Oktober 1910, S. 136.