

Über die Aminotrimethyllessigsäure

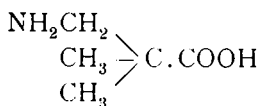
von

Moritz Kohn und **August Schmidt**.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

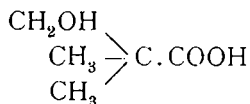
(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1907.)

Durch die über E. Fischer's Veranlassung ausgeführte Untersuchung von Slimmer¹ sind von den zwölf theoretisch möglichen Aminovaleriansäuren die α -Aminoisovaleriansäure, die α -Amino-*n*-valeriansäure, die Aminomethyläthyllessigsäure sowie die β -Aminoisovaleriansäure genau charakterisiert worden. In dieser Mitteilung soll über eine neue Aminovaleriansäure, die Aminotrimethyllessigsäure (α -Dimethyl- β -Aminopropionsäure)



berichtet werden. Da auch die δ -Amino-*n*-valeriansäure sowie die γ -Amino-*n*-valeriansäure bereits in der Literatur beschrieben sind, reduziert sich die Anzahl der noch unbekannt Aminovaleriansäuren nunmehr auf fünf.

Wir gingen zur Gewinnung der Aminotrimethyllessigsäure von der Oxyvaleriansäure



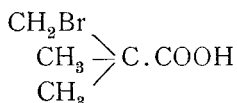
aus, deren Darstellung vor mehreren Jahren Wessely² im hiesigen Laboratorium gelungen ist. Später hat Blaise³ die

¹ Berl. Ber., 35, 400 (1902).

² Monatshefte für Chemie, 21, 224 (1900); 22, 66 bis 68 (1901).

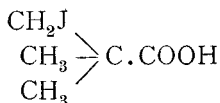
³ Compt. rend., 134, 551 bis 553, 1113 bis 1115, und Bull. soc. chim., 31.

Oxypivalinsäure auf anderem Wege erhalten und zum Gegenstand eingehender Untersuchungen gemacht. In Gemeinschaft mit Marcilly¹ konnte er zeigen, daß bei der Einwirkung von Phosphorpentabromid die Bromtrimethylelessigsäure



entsteht, deren Darstellung von Reformatzky² durch Bromierung der Trimethylelessigsäure bereits früher vergeblich versucht worden war.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf die Bromtrimethylelessigsäure sind wir zur entsprechenden Aminosäure gelangt. Wir haben gefunden, daß sich die gebromte Säure auch durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf die Oxysäure in beträchtlicher Menge bildet, während Blaise und Marcilly ausdrücklich betonen, daß die Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf die Oxysäure ein sehr schlechtes Resultat gibt, indem die Bromwasserstoffsäure wasserentziehend einwirkt. Desgleichen konnten wir durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure die bisher unbekannte Jodtrimethylelessigsäure



erhalten.

Darstellung der Bromtrimethylelessigsäure.

Je 15 g Oxypivalinsäure werden mit der fünf- bis sechsfachen Gewichtsmenge rauchender, bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure 8 bis 10 Stunden auf 80° und hierauf weitere 10 Stunden auf 100° erhitzt. Der Röhreninhalt stellt jetzt eine klare, licht gelbrote Flüssigkeit dar, auf der ein dickliches Öl schwimmt. Beim Abkühlen mit Eis erstarrt dasselbe kristallinisch, gleichzeitig erfüllt sich auch die bromwasserstoffsäure

¹ Bull. soc. chim., 31, 155 bis 160.

² Berl. Ber., 23, 1596.

Lösung mit Kristallen. Beim Öffnen der Röhren entweicht unter mäßigem Drucke ein Gas. Das Rohprodukt wird über Glaswolle rasch abgesaugt, zum Zwecke der Entfernung einer anhaftenden öligen Verunreinigung auf Tonplatten gestrichen und in einen Exsikkator über Schwefelsäure und gebrannten Kalk gebracht. Die Ausbeute beträgt 65 bis 70% der verarbeiteten Oxysäure. Es muß jedoch hervorgehoben werden, daß es von großer Wichtigkeit ist, die erwähnte Temperatur und Erhitzungsdauer genau einzuhalten, da beim Erhitzen auf höhere Temperaturen harzige Zersetzungsprodukte entstehen, die bisweilen das Erstarren der rohen Bromtrimethyllessigsäure verhindern. Durch Umkristallisieren aus Ligroin erhält man schuppenförmige Kriställchen, die bei 47° schmelzen. Blaise und Marcilly geben 40·5 bis 41° an (für die auf der Tonplatte getrocknete Substanz).

0·2847 *g* vakuumtrockene Substanz lieferten 0·2922 *g* AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_9O_2Br$
Br	43·68	44·16

Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn:

0·0165 *g* Substanz lieferten, im Anilindampf vergast, eine Druckerhöhung von 96 *mm* Paraffinöl (Konstante für Anilin = 1060).

Daher Molekulargewicht:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_9O_2Br$
<i>m</i>	182	181·05

Durch neuerliches mehrstündiges Erhitzen des bromwasserstoffsäuren Filtrates auf 100° gewinnt man noch eine kleine Menge Bromtrimethyllessigsäure.

Jodtrimethyllessigsäure.

Wird die Oxyivalinsäure mit der ungefähr zehnfachen Gewichtsmenge Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1·7) unter Zusatz von etwas amorphem Phosphor unter Rückfluß gekocht, so beginnt sich nach einiger Zeit ein Öl abzuscheiden. Nach 8 Stunden läßt man erkalten und destilliert hierauf ungefähr

zwei Drittel des Gemisches ab. Hierbei geht die Jodtrimethyl-essigsäure bereits in ziemlich reinem Zustande als rasch erstarrendes Öl über; die anhaftenden Verunreinigungen bleiben zum größten Teil zurück. Die Substanz wird über Glaswolle abgesaugt und in derselben Weise gereinigt wie die Bromtrimethyl-essigsäure. Aus Petroläther kristallisiert die jodierte Säure in glänzenden Säulchen vom Schmelzpunkt 54° .

I. 0·2685 g vakuumtrockene Substanz lieferten 0·2772 g AgJ.

II. 0·2578 g Substanz lieferten 0·2669 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_5H_9O_2J$
J.....	55·78	55·94	55·65

Aminotrimethyl-essigsäure.

(α -Dimethyl- β -Aminopropionsäure.)

Die gebromte Säure wird in überschüssigem, bei 0° gesättigtem, alkoholischem Ammoniak gelöst und das Gemisch zunächst bei gewöhnlicher Temperatur in Einschmelzröhren einen Tag stehen gelassen, hierauf durch ungefähr 10 Stunden auf 100° erhitzt. Nach Ablauf dieser Zeit wird der Alkohol abdestilliert und der trockene Rückstand mit Äther ausgezogen. Beim Verjagen des Äthers bleibt eine verschmierte Substanz zurück, die wegen ihrer geringen Menge nicht untersucht werden konnte. Das Gemenge von roher Aminosäure und Bromammon wird in Wasser gelöst und mit Bleioxyd bis zum Verschwinden der Ammoniakentwicklung gekocht, heiß filtriert und aus dem Filtrat das in Lösung gegangene Bromblei durch vorsichtigen Zusatz von Silbersulfat gefällt. Ein eventueller Überschuß von Silbersulfat kann durch genaue Ausfällung mit Chlorbaryum entfernt werden. Das schließlich resultierende Filtrat wird mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreit. Nach der Filtration des Bleisulfids wird die klare Lösung auf dem Wasserbade eingedampft, wobei die Aminosäure in Form einer blätterigen Kristallmasse zurückbleibt. Sie

wird in möglichst wenig Wasser aufgenommen und mit Äther-Alkohol ausgefällt. Durch neuerliches Lösen in Wasser und Ausfällen mit Äther-Alkohol erhält man die Aminosäure völlig rein. Die Ausbeute beträgt ungefähr 60% der theoretischen.

- I. 0·2154 g Substanz, bei 100° getrocknet, lieferten 0·1801 g H₂O und 0·4019 g CO₂.
 II. 0·2062 g lieferten 0·1692 g H₂O und 0·3846 g CO₂.
 III. 0·1740 g lieferten 0·1504 g H₂O und 0·3250 g CO₂.
 IV. 0·1899 g lieferten 20·6 cm³ trockenen Stickstoff bei 25° und 743 mm Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für C ₅ H ₁₁ O ₂ N
	I	II	III	IV	
C	50·89	50·87	50·92	—	51·23
H	9·29	9·11	9·60	—	9·49
N	—	—	—	12·19	11·99

In Wasser ist die Aminotrimethyllessigsäure leicht löslich, hingegen löst sie sich in Alkohol auch bei Siedehitze nur wenig; in Äther ist sie fast unlöslich. Aus wässrig-alkoholischer Lösung wird sie durch Zusatz von Äther als pulveriger Niederschlag gefällt.

Beim Erhitzen in der Kapillare beginnt sich die Substanz um 200° braun zu verfärben und zersetzt sich von etwa 220° an unter Aufschäumen.

Das aus der reinen Aminosäure in der üblichen Weise bereitete Kupfersalz kristallisiert aus Wasser in glänzenden Schuppen. Unter dem Mikroskop sieht man deutlich sechseckige Tafeln.

Benzoylaminotrimethyllessigsäure.

Die Benzoylierung wurde nach dem Verfahren von E. Fischer¹ in Bicarbonatlösung vorgenommen. Durch mehr-

¹ Berl. Ber., 32, 2454 (1899).

maliges Auskochen mit Ligroin wurde das rohe Benzoylprodukt von der anhaftenden Benzoesäure befreit. Die Substanz wurde für die Analyse mehrmals aus heißem Wasser umkristallisiert, wobei sie in dünnen Nadelchen vom Schmelzpunkt 149 bis 151° erhalten wurde.

- I. 0·1742 *g* Substanz, vakuumtrocken, lieferten 0·1067 *g* H₂O und 0·4143 *g* CO₂.
 II. 0·1428 *g* lieferten 8·1 *cm*³ trockenen Stickstoff bei 25° C. und 749 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für <u>(C₆H₅CO)C₃H₁₀O₂N</u>
	I	II	
C	64·87	—	65·13
H	6·81	—	6·83
N	—	6·42	6·35

Phenylcyanatverbindung der Aminotrimethyllessigsäure.

Die Phenylcyanatverbindung der Aminosäure wurde durch Einwirkung von etwas mehr als einem Molekül Phenylcyanat auf eine alkalische Lösung der Aminosäure gewonnen. Das aus der filtrierten Lösung beim Ansäuern ausgefallte kristallinische Rohprodukt wurde aus einer größeren Menge heißen Wassers umkristallisiert, aus dem es beim Erkalten in nadelförmigen Kriställchen vom Schmelzpunkt 173 bis 175° anschoß.

- I. 0·1692 *g* vakuumtrockene Substanz lieferten 0·1022 *g* H₂O und 0·3753 *g* CO₂.
 II. 0·1615 *g* lieferten 17·6 *cm*³ trockenen Stickstoff bei 26° C. und 743 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für <u>C₁₂H₁₆O₃N₂</u>
	I	II	
C	60·49	—	60·97
H	6·72	—	6·83
N	—	12·24	11·89

Einwirkung von Jodmethyl auf die Aminotrimethylessigsäure.

2 g Aminosäure wurden mit der $1\frac{1}{2}$ Molekülen Ätzkali entsprechenden Menge in Form einer ungefähr 30prozentigen wässerigen Lösung und der 3 Molekülen entsprechenden Menge Jodmethyl versetzt und dem Gemisch Methylalkohol zugefügt, bis eine klare Lösung resultierte. Dieselbe wurde 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen; unterdessen hatte sie eine deutlich saure Reaktion angenommen. Es wurden jetzt noch etwas mehr als $1\frac{1}{2}$ Moleküle Ätzkali (30prozentige Lösung) zugefügt und das Gemisch 6 Stunden am Rückflußkühler im Wasserbad auf ungefähr 60° erhitzt. Hierauf wurde mit verdünnter Salzsäure eben angesäuert, durch Digerieren mit überschüssigem Chlorsilber entjodet und das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft.

Der Rückstand wurde zum Zwecke der Abtrennung des Chlorkaliums mit Alkohol extrahiert und die alkoholische Lösung eingedampft. Das Chlorhydrat des Betaïns wurde mit Wasser aufgenommen, mit Tierkohle entfärbt und die wässrige Lösung mit Goldchlorid gefällt.

Durch Umkristallisieren der Fällung aus heißem Wasser wurde das Aurichlorat in prächtigen, glänzenden Nadelchen erhalten, die unter Zersetzung von 195 bis 201° schmolzen. Die Analysen führten zu Zahlen, die auf die Formel $(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{NC}_3\text{H}_8\text{O}_2\text{HCl} + \text{AuCl}_3$ stimmen.

- I. 0.1912 g vakuumtrockene Substanz lieferten 0.0592 g H_2O und 0.1349 g CO_2 .
 II. 0.2296 g lieferten 0.0906 g Gold.
 III. 0.2878 g lieferten 0.1135 g Gold.
 IV. 0.2680 g lieferten 0.1055 g Gold.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für $\text{C}_3\text{H}_{18}\text{NO}_2\text{Cl}_4\text{Au}$
	I	II	III	IV	
C	19.24	—	—	—	19.23
H	3.44	—	—	—	3.63
Au	—	39.46	39.44	39.37	39.50

Durch Zersetzen des Golddoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff wurde das Chlorhydrat als weißer kristallinischer Abdampfrückstand erhalten, der an der Luft nicht zerfließt. Das Platindoppelsalz dieses Chlorhydrates ist in Wasser nicht besonders schwer löslich und kristallisiert beim langsamen Abdunsten der wässerigen Lösung in großen, übereinander geschichteten Tafeln. Es schmilzt unter Aufschäumen von 223 bis 225°.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.
