Derivate des β -Naphthochinondioxims	$1/100$ -n. Lösung in		
	Benzol	Chloroform	Alkohol
α -Benzyl- β -benzoyläther	1.0	2.0	3.1
α -Methyl- β -benzoyläther	1.2	2.3	3.5
α -Methyläther	10.6	21.1	5.2
α -Benzyläther	14.0	28.3	7.8

Hieraus ersieht man nicht nur, daß, wie schon in den früheren Fällen, die Natur des Lösungsmittels einen großen Einfluß auf die Farbintensität der Lösung ausübt, sondern auch, daß die monosubstituierten Derivate intensiver farbig sind als die disubstituierten. Damit stimmt überein, daß, wie schon oben erwähnt, das freie Dioxim wiederum viel intensiver farbig ist als seine Monosubstitutionsprodukte.

Vor allem aber ist es bemerkenswert, daß die Intensitäten der Lösungen des β -Naphthochinondioxim- α -methyläthers und des Benzyläthers den Molekulargewichten der gelösten Stoffe fast genau proportional sind; denn die folgende Tabelle zeigt die Beziehung:

$$\frac{\text{Mol.-Gew. des Benzyläthers}}{\text{Mol.-Gew. des Methyläthers}} = \frac{\text{Intensität des Benzyläthers}}{\text{Intensität des Methyläthers}}$$

Lösungsmittel	$\frac{\text{Intensität des Benzyläthers}}{\text{Intensität des Methyläthers}}$	$\frac{\text{Mol.-Gew. des Benzyläthers}}{\text{Mol.-Gew. des Methyläthers}}$
Alkohol	$\frac{7.8}{5.2} = 1.4$	$\frac{278}{202} = 1.37$
Benzol	$\frac{14.0}{10.6} = 1.3$	
Chloroform	$\frac{28.3}{21.2} = 1.3$	

628. G. Stadnikoff: Über die α -Propio-imino-essigsäure.

[Aus dem organischen Laboratorium der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 19. Oktober 1907.)

Um eine neue Stütze für die von mir vorgeschlagene Erklärung¹⁾ der Bildungsreaktion der α -Iminonitrile zu gewinnen, unternahm ich die Synthese unsymmetrischer Iminosäuren, von dem Grundgedanken ausgehend, daß diese letzteren nur das Produkt der Einwirkung eines Oxynitrils auf ein Aminonitril oder einen Amino-

¹⁾ Diese Berichte 40, 1014 [1907].

säureester sein können, wogegen die Kondensation zweier Aminonitrilmoleküle zur Bildung lediglich symmetrischer Säuren führen mußte.

Als Ausgangsmaterial für die Bereitung der α -Propio-imino-essigsäure diente der Glykokolläthylester. Zu einer mit einer ätherischen Lösung von 5 g Acetaldehyd überschichteten wäßrigen Lösung von 14 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) Glykokolläthylester-Chlorhydrat wurde unter Abkühlung und kräftigem Umschütteln eine konzentrierte wäßrige Lösung von 7 g Cyankalium in kleinen Portionen zugegeben, worauf zur Beendigung der Reaktion das Gemisch bei Zimmertemperatur auf einer Schüttelmaschine 5 Stunden lang geschüttelt wurde. Das Reaktionsgemisch wurde nun durch Kochen mit Salzsäure verseift, die Lösung auf dem Wasserbade abgedampft und aus dem trocknen Rückstand das Salz der Iminosäure mit absolutem Alkohol entzogen. Nach sukzessiver Behandlung mit Bleihydroxyd und Schwefelwasserstoff wurde die wäßrige Lösung der Iminosäure auf dem Wasserbade eingeeengt; der hinterbliebene zähe Rückstand erstarrte beim Erhitzen mit absolutem Alkohol zu einer krystallinen Masse. Die Ausbeute betrug 9 g, was 61 % der Theorie ausmacht.

Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol zeigte sie, im geschlossenen Capillarröhrchen erhitzt, den Schmp. 222—223°. Sie besitzt einen wohl ausgeprägten Säurecharakter, ist in Wasser leicht löslich, unlöslich in Alkohol, Äther und Aceton. Aus einer wäßrig-alkoholischen Lösung kann diese Säure in großen Krystallen erhalten werden.

Die über Schwefelsäure im Vakuumexsiccator getrocknete Iminosäure ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1631 g Sbst.: 0.2430 g CO₂, 0.0928 g H₂O. — 0.1952 g Sbst.: 16.3 ccm N (22°, 748 mm).

C₅H₉NO₄. Ber. C 40.78, H 6.17, N 9.52.

Gef. » 40.64, » 6.36, » 9.31.

Diese Iminosäure verhält sich gegen eine Ätznatronlösung als einbasische Säure; Titer der Ätznatronlösung: 7.697; Indicator: Phenolphthalein.

Iminosäure	Ätznatronlösung	
	Ber. C ₅ H ₇ N < $\begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$	Gef.
g	ccm	ccm
0.1753	12.4	6.15
0.1495	10.6	5.40

Das Kupfersalz der Iminosäure bildet sich beim Kochen ihrer wäßrigen Lösung mit Kupfercarbonat; die dunkelblaue Lösung setzt erst beim starken

Einengen Krystalle ab, doch kann man durch Alkoholzusatz zur konzentrierten Lösung fast das ganze Salz in Form hellblauer Krystalle fallen, die in Wasser löslich, in Alkohol, Äther und Aceton unlöslich sind.

0.3090 g Sbst. des lufttrocknen Salzes: 0.0459 g H₂O, 0.0981 g CuO. —
0.2580 g Sbst. des lufttrocknen Salzes: 0.0459 g H₂O, 0.0825 g CuO.

$$\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_4\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O}. \quad \text{Ber. H}_2\text{O } 14.73, \text{ Cu } 25.98.$$

Gef. » 14.85, » 25.50, 25.55.

Äthylester der Iminosäure. 28 g ($\frac{2}{10}$ Mol.) des salzsauren Glykokolläthylesters wurden unter den oben beschriebenen Versuchsbedingungen mit 14 g Cyankalium und 10 g Acetaldehyd in Reaktion gebracht. Nach der Verseifung wurde das Salz der Iminosäure aus dem Trockenrückstand mit absolutem Alkohol extrahiert, die alkoholische Lösung durch Sättigen mit Chlorwasserstoffgas esterifiziert und der Ester nach E. Fischers Verfahren in freiem Zustande abgeschieden. Bei der Destillation unter vermindertem Druck wurden folgende Fraktionen erhalten: 65—122° (1 g), 122—123° (20.5 g); 123—130° (2 g); Druck: 12 mm. Es wurden also 20.5 g reinen Esters erhalten, was, auf die angewandte Glykokollestermenge bezogen, 50 % der theoretischen Ausbeute ausmacht.

Bei einer neuen Destillation der Fraktion 122–123° ging alles bei 122.5° (12 mm) über.

0.1669 g Sb₂S₃: 0.3241 g Sb₂S₃: 0.3341 g CO₂, 0.1282 g H₂O.

$C_9H_{17}NO_4$. Ber. C 53.15, H 8.45.

Gef. » 52.97, » 8.52.

Der Ester stellt eine farblose, dickflüssige, schwach basisch riechende, in Alkohol und Äther lösliche Flüssigkeit vom spez. Gew. $d_4^{20} = 1.0457$ dar.

Um die Iminogruppe in der beschriebenen Säure nachzuweisen, haben wir 12 g des Esters in 10-proz. Salzsäure gelöst und mit einem kleinen Überschuß von Natriumnitrit behandelt. Das in Form eines schweren Öles hierbei sich abscheidende Nitrosoderivat siedete bei 168—169° (13 mm). Diese Verbindung, der die Formel

zukommt, stellt eine schwach, aber angenehm riechende, blaßgelbe, dicke Flüssigkeit dar, die in Alkohol und Äther löslich ist, und die Liebermannsche Reaktion zeigt.

0.1707 g Sbst.: 0.2894 g CO_2 , 0.1077 g H_2O .

$C_9H_{16}N_2O_5$. Ber. C 46.51, H 6.96.

Gef. » 46.25, » 7.06.

Das spez. Gew. beträgt $d_4^{20} = 1.1398$.

Auf Grund der Synthese kann der eben beschriebenen Imino-
 $\text{CH}_3.\text{CH}.\text{COOH}$
 säure nur die Formel $\begin{array}{c} \text{NH} \\ | \\ \text{CH}_3.\text{COOH} \end{array}$ zukommen. Es wäre inter-
 $\text{CH}_3.\text{COOH}$
 essant, ihre Spaltung in die von der Theorie vorhergesehenen opti-
 schen Antipoden zu versuchen.

Moskau, Oktober 1907.

624. G. Stadnikoff: Über die α -Propio-imino-buttersäure.

[Aus dem Organischen Laboratorium der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 19. Oktober 1907.)

Für eine der Formel $\begin{array}{c} \text{NH} \\ | \\ \text{CH}_3.\text{CH}.\text{COOH} \end{array}$ entsprechend aufgebaute,
 $\text{CH}_3.\overset{*}{\text{CH}}.\text{COOH}$

zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthaltende Säure lassen sich zwei inaktive stereoisomere Formen voraussehen, deren jede eine racemische Verbindung je zweier optischer Antipoden darstellt. Es gelang nun in der Tat, zwei verschiedene Säuren darzustellen, von denen sich die eine in vorherrschender Menge bildet, und die, dank ihrem verschiedenen Verhalten absolutem Alkohol gegenüber, ohne Schwierigkeit von einander getrennt werden könnten.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung dieser Säuren diente das nach der Methode von N. Zelinsky und G. Stadnikoff¹⁾ gewonnene salzsaure Nitril, bezw. der entsprechende Äthylester der α -Aminobuttersäure. Bei dieser Synthese wurde die Reaktion unter den für die Bereitung von Propio-imino-essigsäure in der voranstehenden Mitteilung angegebenen Versuchsbedingungen ausgeführt.

Erster Versuch. Es wurden $\frac{1}{10}$ Mol. salzsaures Aminonitril, 7 g Cyan-
 kalium und 5 g Acetaldehyd in Reaktion gebracht, das Reaktionsprodukt mit Salzsäure verseift und darauf auf freie Iminosäure verarbeitet. Die vom Schwefelblei abfiltrierte Lösung hinterließ beim Abdampfen auf dem Wasserbad eine dicke, zähflüssige Masse, die mit absolutem Alkohol in der Siedehitze bearbeitet wurde, wobei sich ein Teil der Säure in krystallinischem Zustand absetzte. Die Krystalle (1 g) schmolzen in einem geschlossenen Capillarröhrchen bei 222–223° unter starker Zersetzung. Der Rest der Säure (10 g) konnte auch durch oft wiederholte Behandlung mit Alkohol und Aceton, in

¹⁾ Diese Berichte 39, 1722 [1906].