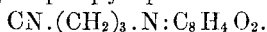


91. S. Gabriel und J. Colman: Über einige Abkömmlinge der γ -Amino-buttersäure.

[Aus dem Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 3. Februar 1908.)

Als Ausgangsmaterial für die im Folgenden beschriebenen Körper, die teilweise bereits in einer vorläufigen Mitteilung erwähnt worden sind¹⁾, diene das γ -Cyanpropyl-phthalimid²⁾,



Schon früher³⁾ ist beschrieben worden, wie man dies Nitril durch Behandlung mit Schwefelsäure in γ -Aminobuttersäure überführt.

Es hat sich nun gezeigt, daß sich die Verseifung bei zwei Zwischenstufen, nämlich dem Phthalimidobuttersäureamid und der Phthalimidobuttersäure, festhalten läßt. Letztere ist für die weitere Untersuchung von Wert gewesen.

γ -Phthalimido-buttersäureamid, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, entsteht, wenn man 2 g γ -Cyanpropylphthalimid mit 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade 10 Minuten lang erhitzt und die Lösung nach dem Abkühlen auf Eis gießt. Das ausgefallene weiße Pulver liefert beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser flache, oft schief abgeschnittene Nadeln oder Bündel von Stäbchen und schmilzt bei 165—166°.

0.0723 g Sbst.: 7.8 ccm N (20°, 759 mm). — 0.1825 g Sbst.: 19.9 ccm N (19°, 756 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$. Ber. N 12.07. Gef. N 12.32, 12.47.

γ -Phthalimido-buttersäure, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, wird gewonnen, wenn man eine Lösung von 2 g Cyanpropylphthalimid in 4 ccm konzentrierter Schwefelsäure 10 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, dann abkühlt, unter Kühlung allmählich mit 8 ccm Wasser versetzt und nun die (in der Wärme) klare Lösung im Kolben mit Kühlrohr so lange auf 120—130° erhitzt, bis sie sich unter Abscheidung eines Öles trübt, und bis eine Probe der Flüssigkeit mit Wasser eine krystallinische Abscheidung gibt, die sich völlig in kaltem Ammoniak löst. Dieser Zeitpunkt ist nach 15—30 Minuten erreicht.

Man gießt nun das Ganze nach dem Abkühlen in kaltes Wasser, saugt die krystallinische Fällung (1.6—2 g) ab und krystallisiert sie nach dem Auswaschen aus 50-proz. Alkohol (2 g in 5 ccm Alkohol)

¹⁾ S. Gabriel, diese Berichte **40**, 2647 [1907].

²⁾ Derselbe, ebenda **22**, 3337 [1889].

³⁾ Ebenda **23**, 1771 f. [1890].

oder aus viel kochendem Wasser um, woraus sie in flachen Prismen anschießt. Die so erhaltene γ -Phthalimidobuttersäure:

0.2096 g Sbst.: 11 ccm N (21°, 763 mm).

$C_{12}H_{11}NO_4$. Ber. N 6.01. Gef. N 6.30,

sintert von ca. 115° an und schmilzt bei 117—118°.

Bequemer als durch Umkrystallisieren reinigt man die rohe Säure in der Weise, daß man sie mit Sodalösung in geringem Überschuß verreibt, vom Ungelösten filtriert und aus dem Filtrat mit Salzsäure niederschlägt.

Beim Umkrystallisieren der rohen Säure aus Essigester verwandelte sie sich partiell in eine ammoniakunlösliche krystallinische Substanz vom Schmp. 71—72°, die sich als der zugehörige Äthylester erwies, der auch in üblicher Weise mittels Alkohol und Salzsäure zu gewinnen war.

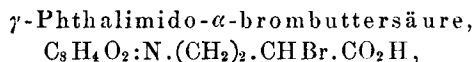
Der entsprechende Methyl ester, $C_8H_4O_2:N.(CH_2)_3.CO_2CH_3$, krystallisiert aus Ligroin in teils linealförmigen, teils schief abgeschnittenen, länglichen Platten vom Schmp. 89—90°.

0.1659 g Sbst.: 8.2 ccm N. (22°, 757 mm).

$C_{13}H_{13}NO_4$. Ber. N 5.66. Gef. N 5.58.

I. Bromierung der Säure.

Zu einer innigen Mischung von 10 g Phthalimidobuttersäure und 0.5 g rotem Phosphor fügt man allmählich unter Kühlung ca. 5 ccm Brom und erwärmt dann das Ganze im Kolben mit Steigrohr gelinde auf dem Wasserbade mehrere Stunden lang, so lange noch Bromwasserstoff entweicht. Dann kocht man den harzigen Kolbeninhalt mit Wasser zur Entfernung des Bromüberschusses und löst den entstandenen gelblichen Körper in etwa 750 ccm kochendem Wasser, aus dem er in flachen, schief abgeschnittenen Nadeln vom Schmp. 156—157° anschießt (10 g). Der Körper ist mit der von E. Fischer¹⁾ bereits auf anderem Wege erhaltenen



identisch.

0.1792 g Sbst.: 0.1099 g AgBr.

$C_{12}H_{10}NO_4Br$. Ber. Br 25.64. Gef. Br 26.10.

Ihr Methyl ester, $C_{12}H_{10}NO_4Br.CH_3$, wie üblich mit Salzsäure und Holzgeist dargestellt, schießt aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 76—77° an.

¹⁾ Diese Berichte 34, 2902 [1901].

0.1282 g Subst.: 5 ccm N (20°, 759 mm).

$C_{13}H_{12}NO_4Br$. Ber. N 4.29. Gef. N 4.45.

Kocht man den Methylester (1 g) in 5 ccm Alkohol mit 0.4 g Rhodankalium 1 Stunde lang und gießt dann das Ganze auf Eis, so scheidet sich ein Öl ab, das über Nacht krystallisiert; in etwa 4 Teilen Alkohol gelöst, gibt es Nadelbüschel vom Schmp. 88—89°, die das erwartete

γ -phthalimido- α -rhodanbuttersaure Methyl,

$C_8H_4O_2:N.(CH_2)_2.CH(SCN).CO_2CH_3$,

darstellen:

0.2171 g Subst.: 0.1672 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{12}O_4N_2S$. Ber. N 10.53. Gef. N 10.57.

Um diese Schwefelverbindung zu dem höheren Homologen des Isocysteins, d. h. zu $H_2N.CH_2.CH_2.CH(SH).CO_2H$ (= γ -Amino- α -mercaptobuttersäure) zu verseifen, wurde sie (3 g) mit 6 ccm Eisessig und 9 ccm rauchender Salzsäure eine Stunde im Rohr auf 140° erhitzt, dann der Rohrinhalt mit Wasser verdünnt, von der Phthalsäure abfiltriert, das Filtrat im Vakuum bei 50—60° eingedampft, der sirupöse Rückstand in kaltem Wasser aufgenommen, die Lösung mit Sublimat gefällt und der anfangs pulvrige, allmählich harzig gewordene Niederschlag in derselben Weise aufgearbeitet, wie es bei der Isolierung des Isocysteinchlorhydrats¹⁾ beschrieben worden ist. Dabei resultierte ein farbloser, äußerst wasserlöslicher Sirup, der bitter-kratzend schmeckte, Jodlösung und Bromwasser entfärbte, mit Eisenchlorid eine schnell vergängliche Blaufärbung zeigte, sich also wie ein Aminomercaptan verhielt und offenbar die erwartete salzsaure γ -Amino- α -mercaptobuttersäure, $HCl, NH_2.CH_2.CH_2.CH(SH).CO_2H$, darstellte; doch mußte von einer Analyse abgesehen werden, da das Salz nicht krystallinisch zu erhalten war.

Wir versuchten nun, dasselbe Salz auf einem anderen Wege aus der Rhodanverbindung zu gewinnen, in der Hoffnung, zu einem reineren, analytisch verwertbaren Produkt zu gelangen.

Zu dem Ende wurden 2 g γ -phthalimido- β -rhodanbuttersaures Methyl mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure 10 Minuten lang im Kölbchen auf dem Wasserbade erhitzt, die unter Kohlensäureentwicklung entstandene Lösung abgekühlt und in Wasser gegossen. Es fiel ein beim Erkalten erstarrendes Öl aus. Die neue Substanz ist leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln sowie in Ammoniak resp. Alkalien, und krystallisiert aus 50-proz. Essigsäure in feinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln und Blättchen vom Schmp. 139—140°.

¹⁾ S. Gabriel, diese Berichte 38, 638 [1905].

Nach ihrer Löslichkeit in Ammoniak und Wiederfällbarkeit durch Säuren, sowie nach ihrem Schwefelgehalt:

0.1466 g Sbst.: 0.1251 g BaSO₄.

C₁₂H₁₁NO₄S. Ber. S 12.08. Gef. S 11.73,

ist sie

γ-Phthalimido-*α*-mercapto-buttersäure,
C₈H₄O₂:N.CH₂.CH₂.CH(SH).CO₂H,

d. h. durch die konzentrierte Schwefelsäure ist der angewandte Phthalimidorhodanbuttersäureester verseift und außerdem das Rhodan .S.CN in .SH(+ CO₂ + NH₃) verwandelt worden.

Zur Abspaltung des Phthalyls wurde die Mercaptosäure mit der 10-fachen Menge 20-prozentiger Salzsäure 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht, wobei sie schließlich in Lösung ging; nach dem Erkalten krystallisierte die Phthalsäure aus; die davon abfiltrierte, salzsaure Lösung gab beim Eindampfen im Vakuum einen farblosen Sirup mit allen oben beschriebenen Eigenschaften der salzsauren *γ*-Amino-*α*-mercaptobuttersäure, konnte aber ebenfalls nicht in krystallisiertem Zustand erhalten werden.

Da sich ein anderes Salz der Mercaptoverbindung ebenso wenig gewinnen ließ, versuchten wir, sie durch Oxydation in ein krystallisiertes Derivat zu verwandeln.

Die wäßrige Lösung des Chlorhydrats wurde daher mit Bromwasser so lange versetzt, bis dessen Färbung bestehen blieb. Dann dampfte man die Flüssigkeit auf dem Wasserbad völlig ein, nahm den Rückstand in Wasser auf und dampfte nochmal zur völligen Entfernung des entstandenen Bromwasserstoffs ab. Die krystallinische Kruste wurde in wenig Wasser gelöst, mit etwas Alkohol heiß versetzt, filtriert und nun mit heißem Alkohol bis zur Trübung vermischt, worauf beim Erkalten farblose Nadelsterne ausfielen. Die Substanz schmolz bei 263° unter starkem Schäumen und zeigte bei den Analysen die erwartete Zusammensetzung einer

γ-Amino-*α*-sulfo-buttersäure, NH₂.CH₂.CH₂.CH(SO₃H).CO₂H.

0.1400 g Sbst.: 0.1730 g BaSO₄. — 0.1627 g Sbst.: 10 ccm N (19°, 746 mm).

C₄H₉NSO₃. Ber. N 7.65, S 17.48.

Gef. » 7.35, » 17.00.

II. *γ*-Phthalimido-buttersäure und Pentachlorphosphor reagieren, wenn man sie in äquimolekularen Mengen (21 : 33) feingepulvert im Fraktionierkolben vermischt, schon bei gewöhnlicher Temperatur auf einander. Nachdem das Ganze durch Erwärmen im Wasser-

bade völlig flüssig geworden ist, destilliert man im Vakuum das Phosphoroxychlorid ab. Der farblose Kolbeninhalt erstarrt beim Erkalten zu einer harten Krystallmasse, die im Vakuum destilliert den Schmp. 67—69° zeigt. Sie ist

γ -Phthalimido-butyrylchlorid, $C_8H_4O_2:N.(CH_2)_3.CO.Cl$.

0.2433 g Sbst.: 0.1374 g AgCl.

$C_{12}H_{10}NO_3Cl$. Ber. Cl 14.11. Gef. Cl 13.97.

Die Substanz krystallisiert aus Ligroin in flachen Nadeln.

Um das Halogen durch Phenyl zu ersetzen, fügt man zu einer Lösung von 2 g Phthalimidobutyrylchlorid in 10 ccm Benzol allmählich 2 g Chloraluminium und erwärmt, wenn die Reaktion nachläßt, 1 Stunde auf dem Wasserbade. Dann gibt man verdünnte Salzsäure hinzu, schüttelt tüchtig durch und bläst das Benzol mit Dampf ab. Das feste Produkt (ca. 2.3 g) liefert, aus etwa 40 ccm siedendem Alkohol umkrystallisiert, flache, zugespitzte Nadeln vom Schmp. 132—133°. Sie sind

γ -Phthalimido butyrophe non, $C_8H_4O_2:N.(CH_2)_3.CO.C_6H_5$.

0.1608 g Sbst.: 6.7 ccm N (20°, 765 mm).

$C_{13}H_{15}O_3N$. Ber. N 4.78. Gef. N 4.79.

Zur Abspaltung des Phthalylrestes erhitzt man 7 g der Substanz mit 21 ccm rauchender Salzsäure und 24 ccm Eisessig im Rohr¹⁾ eine Stunde lang auf 150—155°, verdünnt dann den Rohrinhalt mit Wasser, filtriert und dampft das Filtrat im Vakuum bei 50° ein. Der Rückstand (4.5 g), ein krystalldurchsetzter Sirup, liefert, in heißem Alkohol gelöst und dann mit Äther versetzt oder aus heißem Aceton umkrystallisiert, ein Chlorhydrat, $C_{10}H_{11}N.HCl$, in flachen, oft beiderseitig zugespitzten Platten (2 g).

0.1850 g Sbst.: 0.1457 g AgCl. — 0.1970 g Sbst.: 0.1545 g AgCl.

$C_{10}H_{12}NCl$. Ber. Cl 19.55. Gef. Cl 19.47, 19.38.

Das Salz sintert von ca. 200° an, schmilzt bei 210° zu einer trüben, dunkelroten Flüssigkeit, die bei 211—212° völlig klar wird.

¹⁾ Will man in Rücksicht auf die Bruchgefahr den Rohreinschluß vermeiden, so läßt sich die Phthalsäure auch wie folgt abspalten: 3 g Phthalimidobutyrophe non werden mit 12 ccm 17-prozentiger Kalilauge (1—2 Minuten lang) unter Schütteln auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine Probe der Ölschicht sich in Wasser völlig löst. Dann verdünnt man mit Wasser, übersättigt kalt mit Salzsäure, wäscht die ausgefallene, anfangs zähe, bald erhärtete Phthalaminsäure mit Wasser aus und zerlegt sie dann durch 2—3-stündiges Kochen mit der fünffachen Menge 20-prozentiger Salzsäure in Phthalsäure und das Chlorhydrat $C_{10}H_{11}N.HCl$. Ein Teil der Aminsäure geht hierbei in das Phthalimidobutyrophe non zurück; es wird zugleich mit der Phthalsäure abfiltriert und von ihr durch Waschen mit verdünntem, kaltem Ammoniak befreit.

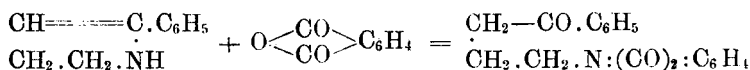
Als 0.4 g Phenylpyrrolin mit 0.2 g Phthalsäureanhydrid 15 Minuten lang auf etwa 210° (Äthylbenzoatdampf) erhitzt und die Schmelze mit 10 ccm kochendem Alkohol gelöst wurde, schossen beim Erkalten der Lösung glänzende Nadeln an; diese erwiesen sich durch den Schmp. 131—132° und die Analysen

0.1483 g Sbst.: 0.3983 g CO₂, 0.0697 g H₂O. — 0.1486 g Sbst.: 7 ccm N (23°, 760 mm).

C₁₈H₁₅NO₃. Ber. C 73.70, H 5.12, N 4.78.

Gef. » 73.23, » 5.22, » 5.30,

als das oben beschriebene γ -Phthalimido-propiophenon, C₈H₇O₂:N.(CH₂)₃.CO.C₆H₅, das also nach der Gleichung

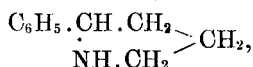


zurückgebildet worden ist.

III. Reduktion des 2-Phenyl-pyrrolins.

2 g Phenylpyrrolin wurden mit 15 ccm rauchender Salzsäure und granuliertem Zinn im Überschuß versetzt, bis zum Aufhören der Reaktion stehen gelassen und schließlich 1 Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt. Nunmehr wurde das Ganze, welches eine von Öl durchsetzte Masse darstellt, alkalisch gemacht und mit Dampf destilliert. Hierbei gingen Öltropfen über, die in viel Wasser mit stark alkalischer Reaktion löslich waren und sich durch Kali wieder ausscheiden ließen.

Die entstandene Base, 2-Phenyl-pyrrolidin,



wurde mit Kalihydrat und Natrium getrocknet und destilliert.

Sie siedet bei 241° (F. g. i. D.) unter 771 mm Druck. Beim Stehen an der Luft zieht die Base Kohlensäure an.

0.1564 g Sbst.: 0.4643 g CO₂, 0.1209 g H₂O.

C₁₀H₁₃N. Ber. C 81.62, H 8.84.

Gef. » 80.97, » 8.59.

Das merkliche Defizit an Kohlenstoff und Wasserstoff ist offenbar durch einen geringen Kohlensäuregehalt der Base hervorgerufen.

Das Chloroplatinat, (C₁₀H₁₃N)₂H₂PtCl₆, krystallisiert beim Zusammenbringen der Komponenten in derben, kurzen Prismen vom Schmp. 187—188°.

0.2175 g Sbst.: 0.0610 g Pt.

C₂₀H₂₆N₂·H₂PtCl₆. Ber. Pt 27.70. Gef. Pt 28.04.

Das Goldsalz, $C_{10}H_{13}N.HAuCl_4$, entsteht aus der salzsauren Lösung der Base und Goldchlorid zuerst als Emulsion, die sich aber sehr schnell zu einem Brei goldgelber, flacher Prismen vom Schmp. 110° verdichtet.

0.4557 g Sbst.: 0.1854 g Au.

$C_{10}H_{13}N.HAuCl_3$. Ber. Au 40.62. Gef. Au 40.68.

Das Pikrat, hergestellt aus der verdünnten, salzsauren Lösung der Base und Pikrinsäure, krystallisiert in kleinen Täfelchen und Rhomboedern vom Schmp. $148-149^\circ$.

**92. Hugo Erdmann: Über das gelbe Arsen;
Bemerkungen zu einer Veröffentlichung des Hrn. G. Linck.**
[Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Techn. Hochschule Berlin.]
(Eingegangen am 12. Februar 1908.)

Im Oktober vorigen Jahres übersandte ich Hrn. G. Linck in Jena lediglich zur persönlichen Kenntnisnahme auf seinen mündlich ausgesprochenen Wunsch eine kürzlich in meinem Laboratorium ausgearbeitete Dissertation von Rudolf Reppert über »gelbes, braunes, und graues Arsen«. Hr. Linck hat aber ein längeres Referat über diese Arbeit in der Ztschr. für anorgan. Chem. veröffentlicht¹⁾, und zwar in der Form einer Originalarbeit mit dem Titel »G. Linck, Über die heteromorphen Modifikationen der Phosphor-Arsen-Gruppe«²⁾ Dieser Vorgang ist etwas ungewöhnlich; wenn der wesentlichste Inhalt einer Dissertation bisher in unsere wissenschaftlichen Zeitschriften übergang, so geschah dies durch eine Publikation aus dem Laboratorium, welchem sie entstammte. Auch wir können von dieser Gepflogenheit nicht abgehen und werden unsere Resultate demnächst an anderer Stelle ausführlich veröffentlichen, da das Lincksche Referat nicht geeignet ist, ein klares und vollständiges Bild von unseren Arbeiten zu geben.

Heute soll nur betont werden, daß die Ausstellungen, welche Hr. Linck an unsern Beobachtungen macht, durchaus nicht berechtigt sind. Wir haben festgestellt, daß bei dem Übergange des gelben, regulären Arsens As_4 ³⁾ in das gewöhnliche, metallische Arsen As_1 ⁴⁾,

¹⁾ Ztschr. für anorgan. Chem. **56**, 396—400 [1907].

²⁾ Dasselbst S. 393—400.

³⁾ Erdmann und v. Unruh, Über gelbes Arsen, Ztschr. f. anorgan. Chem. **32**, 437 [1902]; Molekulargewichtsbestimmung des gelben Arsens, daselbst S. 449.

⁴⁾ H. Erdmann, Über das Wesen des metallischen Zustandes, daselbst **32**, 404 [1902].