

К
и 983
Курт

10 ⁶/₅₀
815.1
K-79

О РАЦЕМИЧЕСКОЙ,
ПРАВОЙ И ЛЬВОЙ

α — АМИНОМАСЛЯНЫХ КИСЛОТАХ ^{615.5}

И О РАЦЕМИЧЕСКОЙ ^{7 - НОЯ 2012}

β — АМИНОМАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ.

85061
1941
НН2472

Харк. Мед. Институт
НАУКОВА БИБЛЮТЕК

ДИССЕРТАЦИЯ НА СТЕПЕНЬ МАГИСТРА ФАРМАЦИИ

В. И. КРЕБСБАХА.

Фид. НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
7-го Харьк. Мод. Института

Пересчет
1966 г.

МОСКВА.—1906.

Типо-литография Русского Товарищества печати и издательск. дѣла.
Чистые пруды, Мьяльничовъ пер., соб. домъ.

Пересчет
1966 г.

1948

Просчет-60

7 - НОЯ 2912

По определению Медицинского Факультета Императорского
Московского Университета, состоявшемуся 12 апреля 1906 года,
печатать дозволяется.

Деканъ И. Клейн.

Мед. Институт

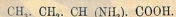
КОВА БИБЛИОТКА

Произведенное мною исследование α -амино-
саяных кислот и γ - β -аминоасяной кисло-
ты относится къ серии работъ, которыя начаты въ
медицинской химической лаборатори Император-
скаго Московскаго Университета съ цѣлью изу-
ченія свойствъ возможно большаго числа амино-
кислотъ предѣльнаго ряда. Систематическое из-
сѣдование аминокислотъ, съ одной стороны, могло
бы послужить для выработки метода, который по-
зволялъ бы въ смѣси аминокислотъ, получаемыхъ
при расщепленіи бѣлковъ, распознавать присут-
ствіе различныхъ изомерныхъ аминокислотъ и
раздѣлять ихъ, какъ другъ отъ друга, такъ и отъ
высшихъ и низшихъ гомологовъ; указанной пра-
ктической цѣлью главнымъ образомъ и опреде-
лялся выборъ изсѣдуемыхъ нами соединений
аминокислотъ. Съ другой же стороны, можно ду-
мать, что систематическое изученіе аминокислотъ
откроетъ нѣкоторыя закономерныя соотношенія
между физикохимическими свойствами аминоки-
слотъ и ихъ строеніемъ; богатство возможныхъ
случаевъ изомеріи аминокислотъ, хотя бы первыхъ
пяти членовъ гомологическаго ряда, представля-
етъ въ этомъ отношеніи обширное поле для из-
сѣдованій.

Работа моя произведена въ медицинской хими-
ческой лаборатори Императорскаго Московскаго
Университета. Считаю приятнымъ долгомъ выра-

зять здсь искренню благодарность глубокоуважаемому профессору Владимиру Сергѣевичу Гулевичу какъ за предложенную тему, такъ и за неутомимое руководство. Приношу также глубокую благодарность доктору Роберту Петровичу Кримбергу, которому я обязанъ многими цѣнными указааніями при выполненіи работы.

γ - α —Аминомасляная кислота.



Синтезъ α —аминомасляной кислоты впервые былъ произведенъ R. Schneiderомъ¹⁾ нагреваніемъ моноброммасляной кислоты съ избыткомъ амміака; полученная такимъ образомъ жидкость была выпарена, остатокъ прокипяченъ съ водой и окисью свинца, изъ раствора свинецъ удаленъ сѣроводородомъ, и фильтратъ отъ сѣрнистаго свинца выпаренъ досуха. Полученный остатокъ былъ нѣсколько разъ перекристаллизованъ изъ кипящаго виннаго спирта.

Friedel и Machuca²⁾ получили α —аминомасляную кислоту нагреваніемъ α —броммасляной кислоты съ спиртовымъ растворомъ амміака.

E. Fischer³⁾ и A. Mouneyrat въ способъ получения α —аминомасляной кислоты ввели весьма удобное на практикѣ видоизмѣненіе, устраняющее необходимость удаленія всей массы амміачныхъ солей кипяченіемъ жидкости съ окисью свинца, при чемъ получаются весьма объемистые осадки бромокси свинца; по способу Fischer—Mouneyrat главная масса амміачныхъ солей отдѣ-

¹⁾ Chem. Centralblatt 1862, 189.

²⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. II 2 Suppl. 1862, 73.

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 2387.

ляется от аминокислоты при помощи спирта, и лишь небольшая оставшаяся часть удаляется кипячением с окисью свинца. Lutz²⁾ наблюдать образование α -аминомасляной кислоты при нагревании аминокислоты до 125°.

Для получения α -аминомасляной кислоты мы воспользовались способом Fischer-Mouneyrat³⁾. Нужная для синтеза α -броммасляная кислота была приготовлена из фракции масляной кислоты, переходившей с дефлегматором при 160,5—163°C. (747 мм. давления).

Бромирование масляной кислоты было произведено действием брома и красного фосфора при условиях, подробно описанных E. Fischer⁴⁾ и A. Mouneyrat (l. c.). Полученная α -броммасляная кислота, очищенная трехкратной перегонкой при 25 мм. давления, кипела при этом давлении при 123—124° (t° парафиновой бани 140—145°). Fischer и Mouneyrat дают t° кипения броммасляной кислоты 127—128° при 25 мм. давления; в наших же опытах различные образцы α -броммасляной кислоты кипели при 25 мм. давления постоянную точку кипения 123—124°, и при той же температуре перешла главная фракция препарата α -броммасляной кислоты, выписанного от Kahlbauer.

Для превращения броммасляной кислоты в аминокислоту, к 700,0 граммам насыщенного при 0° аммиака было прибавлено, при охлаждении (лед и соль), и по каплям, 174,0 грамма броммасляной кислоты, при чем каждая капля производила шипение. Полученная жидкость разделена на две части, одна (I) из которых (513 гтм.) оставлена при t° около 0° в закупоренной

1) Ber. d. d. ch. Ges., 35, 2554.

стеклянкъ на 6 недель, а другая (II) нагревалась в течение 6 часовъ при 100° в герметически закупоренныхъ стеклянкахъ (Druckflaschen); при этомъ одна изъ стеклянокъ, не выдержавъ давления, разорвалась, и жидкость, оставшаяся в двухъ другихъ склянкахъ, вѣсила 227 гтм.

По окончании нагревания или настаивания на холоду жидкость была выпарена на водяной банѣ до появления пленки, прибавленъ пятикратный объемъ этилового спирта 95°, и смѣсь оставлена на 2 часа. Выдѣлившаяся при этомъ кристаллы аминокислоты отосаны. По удалении спирта изъ спиртного маточного раствора онъ былъ выпаренъ до появления пленки и вновь смѣшанъ съ этиловымъ спиртомъ; такимъ образомъ было получено еще небольшое количество кристалловъ аминокислоты. Выдѣленная такимъ образомъ в видѣ блестящихъ листочковъ аминокислота (38 гтм. изъ I порции и 22 гтм. изъ II), содержащая примѣсь небольшого количества бромистого аммонія, была очищена растворениемъ в 4 частяхъ воды по вѣсу и осаждениемъ раствора 5-кратнымъ объемомъ спирта; при этомъ было получено 32 гтм. аминокислоты изъ I порции и 13,5 гтм. изъ II.

Спиртовые маточные растворы по выпаривании спирта смѣшаны съ соляной кислотой до посинения бумаги конго и выпарены до суха. Сухой остатокъ для отдѣления отъ бромистого аммонія былъ извлеченъ нѣсколько разъ кипящимъ абсолютнымъ алкогелемъ, и спиртовый растворъ выпаренъ на водяной банѣ. Полученный такимъ путемъ хлоридратъ аминокислоты съ примѣсью нѣкотораго количества бромистого аммонія былъ растворенъ в водѣ, и растворъ прокипяченъ съ избыткомъ гидрата окиси свинца до полного удаления аммиака. Образовавшіяся хлорокись и бром-

окись свинца были отсосаны, а раствор свинцовой соли аминокислоты обработан сфродородом. Осадок сфринистого свинца был отсосан и раствор выпарен на водяной бане. Получилось таким образом еще 7 грм. аминокислоты из I порции и 2 грм. из II. Общій выходъ составлялъ для I порции 39 грм. (60% теоріи), для II—15,5 грм. (55% теоріи).

Fischer и Mounegat (l. c.) при своемъ синтезѣ получили 57% теоретическаго выхода. Вышеописаннымъ путемъ были приготовлены еще 2 препарата α -аминомасляной кислоты, при чемъ смѣсь α -броммасляной кислоты (213г. и 115 г.) съ насыщеннымъ при 0° растворомъ амміака настаивалась втеченіе 6 недѣль, въ одномъ опытѣ при 0°, въ другомъ при комнатной температурѣ. Выходъ составлялъ 62% и 65% теоретическаго.

Полученная аминокислота была очищена 2—4-кратнымъ раствореніемъ въ 4 вѣсовыхъ частяхъ воды и осажденіемъ раствора 5-кратнымъ объемомъ спирта. Отсосанные кристаллы представляли собой блестящія бесцвѣтные листочки сладкаго вкуса и были, какъ показали реакціи, совершенно чисты: аминокислота улетучивалась безъ остатка (по Fischerу и Mounegat'у, вещество улетучивается выше 300°, при быстромъ нагреваніи въ закрытомъ капиллярѣ плавится около 307°), водный растворъ ея имѣлъ совершенно нейтральную реакцію на лакмусовую бумажку, не давалъ ни малѣйшей мути съ азотнокислой окисью серебра и не выдѣлялъ щелочныхъ паровъ при кипяченіи съ ѣдкимъ натромъ. Небольшая часть аминокислоты была перекристаллизована изъ воды; полученные листочки не содержали кристаллизационной воды. Для анализа кислота была высушена при 110°.

I. 0,1758 г. вещества далъ 22,0 см. азота при 20° и 728 мм давленія.

Найдено	Вычислено для
I.	$C_2 H_5 NO_2$
N 13,58%	13,61%.

II. 5,1662 г. свѣжевыкристаллизованнаго вещества послѣ высушиванія между фильтровальной бумагой потеряли при 110° всего 0,0042 г.

Опредѣленіе растворимости было произведено при 25° въ большой водяной банѣ Ostwald'a съ приспособленіемъ для непрерывнаго взбалтыванія и при условіяхъ, описанныхъ въ диссертации Ширельмана¹⁾. При этомъ было замѣчено весьма интересное явленіе, на которое не указывать Schneider²⁾, также производившій опредѣленіе растворимости α -аминомасляной кислоты. Именно, когда уже почти насыщенный при обыкновенной температурѣ растворъ аминокислоты съ избыткомъ ея порошка былъ помѣщенъ въ баню для опредѣленія растворимости, то черезъ нѣкоторое время въ жидкости начали появляться какъ бы слизистыя нити, количество которыхъ постепенно увеличивалось, пока жидкость не превратилась почти сплошь въ студенистую, бѣлую, непрозрачную массу, которая подъ микроскопомъ оказалась состоящей изъ тончайшихъ, по длинѣ положительныхъ трихитовъ, приблизительно съ параллельнымъ затѣмненіемъ. Такое же явленіе наблюдалось и съ другой порціей аминокислоты. Что выдѣленіе трихитовъ изъ образовавшагося первоначально раствора аминокислоты не зависитъ ни отъ взбалтыванія, ни отъ нагреванія до

¹⁾ Г. Ширельманъ, Москва, 1906.

²⁾ Beilstein's Handbuch I, 1197.

25°, видно из того, что почти насыщенный раствор другого препарата α -аминоасляной кислоты при покойном стоянии в закупоренной стеклянке в течение ночи при комнатной температуре превратился почти сплошь в студенистую массу трихитовъ. Такого рода превращение не всегда идетъ съ одинаковой быстротой; такъ, въ одномъ опытѣ выдѣленіе студенистой пленки началось только часовъ черезъ 20, а еще часовъ черезъ 7 вся жидкость застыла сплошь въ студень, такъ что сосудъ можно было опрокинуть, и изъ него не выливалось ни капли жидкости; при отсасываніи удалось выжать маточный растворъ, который за ночь вновь превратился въ студенистую массу, растворившуюся при слабомъ подогреваніи жидкости. Если въ 4 случаяхъ имѣло мѣсто выдѣленіе студенистой массы трихитовъ изъ концентрированного раствора α -аминоасляной кислоты, то въ пятомъ опытѣ, при тѣхъ же, насколько можно судить, условияхъ, такого явления не наблюдалось ни при комнатной температурѣ, ни при взбалтываніи при 25°. Выдѣленіе студенистой массы трихитовъ изъ раствора α -аминоасляной кислоты указываетъ на то, что эта кислота превращается въ труднѣе растворимое тѣло, которое однако имѣетъ тотъ же составъ и тотъ же молекулярный вѣсъ, что и α -аминоасляная кислота.

III. 0,1797 г. вещества, высушеннаго при 110°, дали 22,0 ссм. азота при 22°C. и 755 мм. давления.

Найдено	Вычислено для
III	$C_4 H_5 NO_2$
N 13,66%	13,61%

Молекулярный вѣсъ былъ опредѣленъ криоскопическимъ путемъ.

IV. 0,1795 г. вещества, высушеннаго между фильтровальной бумагой, растворены въ 14,765 г. воды. Понижение t° замерзанія=0,244°.

Найдено	Вычислено для
IV	$C_4 H_5 NO_2$
M 92	103

Что касается до содержанія кристаллизационной воды въ трихитахъ, то въ этомъ отношеніи результаты получились противорѣчивые.

V. 2,0292 г. трихитовъ, отжатыхъ между фильтровальной бумагой, потеряли на воздухъ за ночь 0,2417 г., втеченіе еще 2 сутокъ на воздухъ—0,0574 г. и при высушиваніи затѣмъ надъ сѣрной кислотой и при 110°—только 0,0026 г., а всего—0,3017 г.

VI. 0,6526 г. трихитовъ, полученныхъ при другомъ опытѣ и отжатыхъ между фильтровальной бумагой, потеряли при высушиваніи на воздухъ и при 110°—0,0122 г.

Найдено	Вычислено для
V.	$C_4 H_5 NO_2 + H_2O$
H_2O 14,87%	14,87%
VI.	
1,87%	

Рѣшеніе вопроса о содержаніи кристаллизационной воды въ описываемомъ соединеніи представляется весьма затруднительнымъ, такъ какъ выдѣлившіеся трихиты образуютъ по отсасываніи тѣстообразную массу, которая упорно задерживаетъ воду, даже послѣ многократнаго растиранья въ ступкѣ и отжиманья между фильтровальной бумагой. Такимъ образомъ найденное въ анализѣ V содержаніе 1 молекулы кристаллизационной воды можетъ быть объясняемо случайнымъ совпаденіемъ, тѣмъ болѣе, что въ анализѣ VI кристаллизационной воды не оказалось. Въ пользу отсут-

ствія кристаллизационной воды въ трихитахъ говорить также и то соображеніе, что при кристаллизациі α -аминомасляной кислоты изъ горячаго воднаго раствора—а такая кристаллизациія производилась много разъ и съ различными препаратами аминокислоты—не наблюдалось ни одного случая выдѣленія трихитовъ; между тѣмъ, если бы явленіе выдѣленія студенистой массы трихитовъ зависѣло отъ того, что аминокислота въ водномъ растворѣ при невысокой температурѣ образуетъ труднѣе растворимое соединеніе съ кристаллизационной водой, то такое соединеніе должно было бы получаться при охлажденіи горячаго раствора, и маточный растворъ, находящійся надъ кристаллами аминокислоты, долженъ былъ бы выдѣлять трихиты.

Такимъ образомъ вопросъ о томъ, чѣмъ, съ химической точки зрѣнія, отличаются обычные кристаллы α -аминомасляной кислоты отъ ея трихитовъ, остается открытымъ, и рѣшеніе этого вопроса чрезвычайно затрудняется тѣмъ обстоятельствомъ, что отсосанные трихиты, подобно ватѣ, пропитаны большимъ количествомъ маточнаго раствора, въ которомъ содержится также и обыкновенная форма аминокислоты; такимъ образомъ при испареніи маточнаго раствора во время отжиманія трихиты загрязняются примѣсью обычныхъ кристалловъ аминокислоты. Повидимому, болѣе вѣроятнымъ является предположеніе о томъ, что обѣ кристаллическія формы имѣютъ одинъ и тотъ же химическій составъ и представляютъ собой двѣ модификаціи α -аминомасляной кислоты, при чемъ трихиты при перекристаллизовываніи изъ горячаго воднаго раствора переходятъ обратно въ обычные кристаллы (листочкі) α -аминомасляной кислоты. Появленіе той или другой изъ возмож-

ныхъ модификаціи какого-либо химическаго тѣла, какъ извѣстно, находится въ тѣсной зависимости отъ внѣшнихъ условій, и причины, вызывающія появленіе болѣе рѣдкой модификаціи, бывають иногда неуловимыми. Обычно наблюдаемая разница въ растворимости различныхъ модификаціи замѣчается и для двухъ предполагаемыхъ модификаціи α -аминомасляной кислоты. Именно, тогда какъ Schneider¹⁾, который не отмѣчаетъ выдѣленія трихитовъ, указываетъ, что 1 ч. α -аминомасляной кислоты растворяется въ 3,5 ч. холодной воды, въ нашихъ опытахъ растворимость оказалась значительно меньшей, хотя опредѣленія растворимости производились при 25°.

VII. Взбалтываніе раствора вмѣстѣ съ небольшимъ избыткомъ листочковъ аминомасляной кислоты и съ выдѣлившимися изъ раствора трихитами продолжалось 7 часовъ. 6,083 г. раствора дали 1,0714 г. остатка, высушеннаго при 110°.

VIII. Послѣ 24-часоваго взбалтыванія изъ 20,056 г. раствора получилось 3,5550 г. остатка, высушеннаго при 110°.

Такимъ образомъ при 25,0°:

	VII.	VIII.
100 г. воды растворяютъ	21,4 г.	21,5 г. аминокисл.
1 г. аминокислоты растворяется въ . . .	4,67 г.	4,65 г. воды.

Растворимость аминокислоты была опредѣлена также для того раствора кислоты, изъ котораго не выдѣлилось трихитовъ (см. выше):

IX. 69,288 г. раствора, полученнаго послѣ 7-часоваго взбалтыванія съ избыткомъ аминокислоты дали 12,8832 г. остатка, высушеннаго при 110°.

¹⁾ Цитировано по Beilstein's Handbuch, I, 1197.

Х. После 24-часового взбалтывания из 55,675 г. раствора получено 10,4126 г. остатка, высушенного при 110°.

Следовательно, при 25,0°:

IX. X.

100 г. воды растворяют 22,8 г. 23,0 г. аминокисл.
1 г. аминокислоты растворяется в... 4,39 г. 4,35 г. воды.

Таким образом в опытах IX и X, где количество образовавшихся трихтов было, во всяком случае, меньше, так как они не выдвинулись из раствора, растворимость α-аминомасляной кислоты оказалась несколько выше. К сожалению, неизвестно, как Schneider определял растворимость этой кислоты. Если его определения производились путем охлаждения горячего или теплого насыщенного раствора, то тогда понятно, что Schneider не наблюдал выделение трихтов и нашел более высокую растворимость, чем она оказалась в наших опытах.

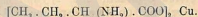
В заключение описания трихтов не лишне будет указать, что при определениях растворимости, произведенных в здешней лаборатории с 5 другими аминокислотами предельного ряда, в растворах не наблюдалось выделения студенистой массы или вообще выпадения каких-либо кристаллов.

В спирте α-аминомасляная кислота растворима очень трудно; по Schneider'у (l. c.) 1 ч. аминокислоты растворяется в 550 ч. кипящего спирта. В эфире, даже кипящем, вещество по нашим наблюдениям не растворяется. Раствор аминокислоты в 10% водном кали не развивает щелочных паров при кипячении.

Хлористая соль α-аминомасляной кислоты C₄ H₇ NO₂. HCl (остроконечные кристаллы), азот-

нокислая соль C₄ H₇ NO₂. HNO₂ (иглы), свиновая соль (C₄ H₇ NO₂)₂. Pb + Pb (OH)₂ (трудно растворима в воде) и серебряная соль C₄ H₇ Ag NO₂ (маленькие столбики) описаны Schneider'ом (l. c.).

Медная соль α-аминомасляной кислоты



Соль эта была получена Heintz'ом¹⁾ действием уксуснокислой меди на аминокислоту. Для приготовления этой соли нами сделаны опыты с углекислой, сернокислой и уксуснокислой окисью меди. Углекислая окись меди дала при слабом нагревании с раствором аминокислоты темносиний раствор, при более сильном — темносиний осадок, а жидкость почти обезвредилась; сернокислая окись меди дала с кислотой темносиний раствор, но осадка не образовалось и при нагревании; уксуснокислая окись меди с кислотой при обыкновенной т° не дала осадка, при кипячении же выдвинулись синие листочки. Для приготовления медной соли водный раствор аминокислоты был прокипячен с раствором уксуснокислой окиси меди до тех пор, пока отфильтрованная проба раствора не давала больше осадка при кипячении с уксуснокислой окисью меди; кристаллический осадок промыть водой до тех пор, пока промывная вода не реагировала больше с полугорючористым железом. Медная соль представляет собой синий кристаллический порошок, под микроскопом листочки 6-сторонние и обыкновенно вытянутые. Кристаллизационной воды она не содержит.

¹⁾ Liedigs Annalen d. Chemie 198,65.

XI. 0,1674 г. соли, высушенной при 125°, дали при прокаливании 0,0493 г. CuO.

Найдено	Вычислено для
XI	C ₈ H ₁₆ N ₂ O ₄ Cu
Cu 23,48%	23,74%

Соль при нагревании разлагается, не плавясь. В водъ, даже горячей, она трудно растворима. 59,068 г. раствора, полученнаго послѣ 7-часового, взбалтыванія съ избыткомъ мѣдной соли, дали 0,0210 г. остатка, высушеннаго при 110°.

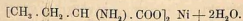
Послѣ 24-часового взбалтыванія изъ 69,540 г. раствора получено 0,0256 г. остатка, высушеннаго при 110°.

100 г. воды при 25° раствор. 0,0355 г. 0,0368 г. соли. 1 г. мѣдной соли раство-

ряется въ 2817 г. 2717 г. воды.

Въ кипящихъ: этиловомъ (98% и 80%) и метиловомъ алкоголь, въ эфирѣ, хлороформѣ, ацетонѣ и бензолѣ вещество совершенно нерастворимо.

Никкелевая соль α-аминоасляной кислоты



Водный растворъ аминокислоты кипятится съ избыткомъ углекислой окиси никкеля до тѣхъ поръ, пока не прекратилось выдѣленіе углекислоты. Растворъ никкелевой соли при медленной кристаллизациі выдѣлялъ пластинки и мелкія призмы красиваго янжно-голубого цвѣта.

XII. 1,1522 г. воздушносуховаго вещества потеряли при 115° 0,1384 г.

Найдено	Вычислено для
XII	C ₈ H ₁₆ N ₂ O ₄ Ni + 2H ₂ O
H ₂ O 12,01%	12,04%

XIII. 0,3028 г. никкелевой соли, высушенныхъ при 115°, дали при повторномъ прокалываніи и смачиваніи азотной кислотой 0,0855 г. NiO.

XIV. 0,1819 г. вещества, высушеннаго при 115°, дали 17,8 см. азота при 16° и 735 мм. давленія.

Найдено	Вычислено для
XIII XIV	C ₈ H ₁₆ Ni N ₂ O ₄
Ni 22,18%	22,32%
N — 10,93%	10,67%

Соль при нагревании разлагается не плавясь. Въ горячей водѣ растворяется легко, въ холодной же трудно.

XV. 19,3217 г. раствора, полученнаго послѣ 7-часового взбалтыванія съ избыткомъ никкелевой соли дали 0,4490 г. остатка, высушеннаго при 110°.

XVI. Послѣ 24-часового взбалтыванія изъ 19,8225 г. раствора получено 0,4557 г. остатка, высушеннаго при 110°.

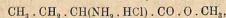
XV. XVI.

100 г. воды при 24,9° растворяють 2,37 г. 2,35 г. соли.

1 г. никкелевой соли растворяется въ 42,19 г. 42,55 г. воды.

Къ прочимъ растворителямъ никкелевая соль относится, какъ мѣдная, съ тѣмъ отличіемъ, что въ кипящемъ 80% спиртѣ, никкелевая соль растворяется, хотя и трудно.

Хлористая соль метиловаго эфира α-аминоасляной кислоты



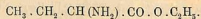
полученная Curtius'омъ¹⁾, плавится при 139°.

¹⁾ Ber. d. d. Chem. Ges. 37,1274.

N12442.



Этиловый эфир α — аминокислотной кислоты



Это соединение было получено E. Fischer'ом¹⁾, по способу которого оно было приготовлено и нами. 15,5 г. порошкообразной α — аминокислотной кислоты были смешаны с 170 см. абсолютного спирта, и в эту смесь пропущен без охлаждения ток хлористого водорода до насыщения. Полученный при этом прозрачный раствор был прокипячен с восходящим холодильником на водяной бане в течение 1 часа.

Изъ прозрачной, со слабым розовым оттенком, жидкости вода была отогнана нагреванием до 35° под сильно уменьшенным давлением; при этом жидкость превратилась уже через несколько минут в белую кристаллическую массу хлористой соли эфира.

По испарении воды было добавлено 125 см. спирта, и эта смесь снова насыщена током хлористого водорода, при чем большая часть кристаллов растворилась. Жидкость прокипячена снова 1 час с восходящим холодильником, послѣ чего она была охлаждена до 0°. Через час жидкость превратилась в кристаллическую массу. Для получения хлористой соли эфира, кристаллы были отосаны, промыты этиловым эфиром и помещены в эксикатор с серной кислотой и кусочками йодка кали. Для получения же свободного эфира α — аминокислотной кислоты, хлоргидрат его был смешан небольшим количеством воды, к смеси по охлаждению до 0° прибавлен также охлажденный 33% раствор

йодка натра до щелочной реакции; в жидкость вспань в избыток порошок прокаленного углекислого кали и смесь повторно извлечена этиловым эфиром до тех пор, пока эфирная вытяжка больше не показывала щелочной реакции. Соединенная эфирная вытяжка была взболтана с прокаленным углекислым кали в течение 5 минут и слитая затѣм жидкость оставлена на ночь с прокаленным сернокислым натром. Этиловый эфир был отогнан под уменьшенным давлением. Оставшийся этиловый эфир аминокислоты был перегнан под давлением в 9,5 мм.; жидкость кипѣла при 58,5—59,5° (t° водяной бани 68—70°). По E. Fischer'у (l. c.) вещество при 11 мм. кипит при 61,5°. Совершенно безцветный перегон имел рзкій аминовый запах с оттенком запаха сложных эфиров, жгучий вкус, легко растворился в водѣ, спиртѣ, эфирѣ, бензолѣ и оставлял на красной лакмусовой бумажкѣ маслянистое пятно, которое послѣ смачивания водой тотчас же вызвало рзкое посинѣние бумажки. Вещество давало слѣдующіе реакции: с фосфорно-вольфрамовой кислотой — обильный белый осадок, который при нагревании легко растворяется, по охлаждении же выделяется в видѣ кристаллов. С пикриновой кислотой — желтый осадок, растворяющийся однако легко. С сулемой и с раствором іодной ртути в іодистом кали — белый осадок, растворяющийся при нагревании и выделяющийся по охлаждении в видѣ кристаллов. С азотнокислой закисью ртути — темносѣрый осадок, растворяющийся при нагревании. С сернокислой окисью мѣди — обильный голубой осадок. С раствором іодистого висмута в іодистом кали — бурый осадок, растворяющийся легко в соляной кислотѣ. С крип-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 34, 443.

кой соляной кислотой этиловый эфир дает дымление. В трех собранных при перегонке фракциях эфира было определено содержание азота по Kjeldahl'ю.

XVII. 0,4660 г. первой фракции дали аммиака в количестве, соответствующем 0,0487 г. N.

XVIII. Изв. 0,2798 г. второй фракции получено аммиака в количестве, соответствующем 0,0303 г. N.

XIX. 0,3554 г. третьей фракции дали аммиака в количестве, соответствующем 0,0381 г. азота.

Найдено		Вычислено для
XVII.	XVIII.	XIX.
N 10,46%	10,84%	10,72%
		$C_6 H_{13} NO_2$
		10,70%

Во второй (главной) фракции полученного эфира определен удельный вес¹⁾ и показатель преломления (в приборе Abbe при пропускании тока воды постоянной т²⁾) $D_4^{17,5} = 0,96168$; $D_4^{24,7} = 0,95460$ (по E. Fischer'у (l. c.) $D_{17,5} = 0,9635$); $n_D^{17,5} = 1,4249$; $n_D^{24,7} = 1,4217$ ³⁾.

Молекулярное преломление, вычисленное по формуле Lorenz'a и Lorentz'a, составляет таким образом 34,85 resp. 34,87, при помощи же величин атомных рефракций, соответствующих линии D и, данных Вүйлем⁴⁾ для N пер-

¹⁾ Взвешивания при определениях уд. веса приводились к истоте.

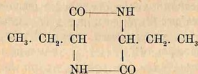
²⁾ Определения уд. веса и показателей преломления сложных эфиров произведены при ближайшем участии проф. В. С. Гудевича.

³⁾ Для первой фракции $n_D^{17} = 1,4256$, для третьей фракции $n_D = 1,4260$.

⁴⁾ Zeitschr. f. physik. Ch., 25, 647.

вичных аминов и CO_2 ад¹⁾—для прочих элементов, вычисленное для этого вещества молекулярное преломление=35,09.

Соответственно положению компенсатора 41,0 resp. 41,1, средняя дисперсия $n_F - n_c = 0,00708$ resp. 0,00695. При хранении полученного эфира через несколько месяцев жидкость застыла сплошь. За недостатком материала выдвигавшееся вещество не могло быть исследованным, но, по всей вероятности здесь образуется вещество, аналогичное лактимиду, получающемуся при стоянии этилового эфира α -аланина, т. е. образуется то же вещество, которое E. Fischer (l. c.) получил при нагревании этилового эфира α -аминомасляной кислоты до 170° и описал под именем 3,6-диэтил-2,5-дицилпиперазина; по терминологии Hantsch'a²⁾, к которой примкнул и E. Fischer, это соединение следует называть диэтил-дикетопиперазином. Оно имеет строение и выдвигается из спирта в вид



листочков, плавящихся при 265° (corr.), трудно растворимых в горячей воде.

Из сдланного нами опыта вытекает, что этиловый эфир α -аминомасляной кислоты, подобно эфирам других аминокислот, при кипячении (с восходящим холодильником) с водой до исчезновения щелочной реакции разлагается с образованием α -аминомасляной кислоты, присут-

¹⁾ Nernst. Theoretische Chemie, 1900, S. 300.

²⁾ Ber. d. d. chem. G. 38, 1001.

ствие которой было доказано по образованию характерной мѣдной соли.

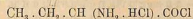
Хлористая соль этилового эфира α -аминомасляной кислоты представляет собой бѣлыя мелкія иголки, 0,3026 г. которыхъ дали при 22° и 760 мм. давления 22,85 ссм. азота.

	Найдено	Вычислено для
	XX	$C_6 H_{11} NO_2 Cl$
N	8,51%	8,37%

Точка плавления этого соединения какъ въ открытомъ—такъ и въ закрытомъ капиллярѣ 142°. По Curtius'у ¹⁾ вещество это плавится при 130, 5°.

Пикратъ этилового эфира α -аминомасляной кислоты полученъ E. Fischer'омъ (1. с.). Привыкъ изъ алкоголя, плавающія при 127° (сорт.).

Хлористая соль хлорангидрида α -аминомасляной кислоты.



Это кристаллическое соединеніе было получено E. Fischer'омъ ²⁾ при помощи вазальтаныя аминокислоты съ хлористымъ ацетилдомъ и пятихлористымъ фосфоромъ.

Бензоиль— α -аминомасляная кислота



Кислота эта приготовлена по способу, указанному E. Fischer'омъ ³⁾. Къ раствору 30 г. α -аминомасляной кислоты въ 300 ссм. воды прибавлены 220 г. двууглекислого натра, и въ эту смѣсь небольшими порціями и при постоянномъ вазаль-

¹⁾ Ber. d. d. ch. Ges. 37, 1274.

²⁾ Тамъ-же 38, 619.

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 2388.

тиваніи влито въ течение двухъ часовъ 180 г. хлористаго бензоила. Подъ конецъ прибавлено, также маленькими порціями, 30 ссм. 33% раствора бѣднаго натра. Вазальтываніе продолжалось до исчезновения запаха хлористаго бензоила. Отосащенный отъ бѣлаго осадка мутный растворъ былъ обработанъ соляной кислотой для выдѣленія бензоиль—аминомасляной кислоты изъ ея натровой соли; при этомъ первая выпала въ смѣси съ бензойной кислотой въ видѣ густаго бѣлаго осадка. Отфильтрованный осадокъ былъ промытъ и высушенъ, послѣ чего бензойная кислота была удалена 15-кратнымъ извлеченіемъ ея кипящимъ петролейнымъ эфиромъ. Вещество было перекристаллизовано изъ горячей воды. По охлажденіи раствора выдѣлились длинныя безцвѣтныя пластинки; по сгущеніи маточнаго раствора выдѣлилось еще немного такихъ же кристалловъ.

Въ общемъ получено 38, 0 г. кислоты, т. е. 60% теоритического выхода; E. Fischer получилъ 50% теоритического выхода. Вещество имѣетъ слабый кисловатый, подъ конецъ горьковатый вкусъ. Точка плавления его (141—142°), оказалась ниже той, которую приводитъ E. Fischer (145—146°), и не измѣнилась послѣ двукратной кристаллизаци изъ горячей воды. Кристаллизационной воды вещество не содержитъ.

XXI. 12819 г. вещества, отжатаго между фильтровальной бумагой, потеряли при 110° только 0, 0127 г.

XXII. Высушенные при 110° 0, 3507 г. вещества, дали 21, 9 ссм. азота при 19° и 735 мм. давления.

	Найдено	Вычислено для
	XXII	$C_{11} H_{13} NO_2$
N	6,64%	6,77%

XXIII. 68, 1756 г. раствора, полученного послѣ 7-часового взбалтыванья съ избыткомъ бензоиль- α -аминомасляной кислоты, дали 0, 3485 г. остатка, высушеннаго при 110°.

XXIV. Послѣ 24-часового взбалтыванья изъ 63, 6695 г. раствора получено 0, 3244 г. остатка, высушеннаго при 110°.

XXIII XXIV

100 г. воды при 25,0° раств. . . 0,5139 г. 0,5121 г. в.
1 г. в-ва раств. въ 194,5 г. 195,2 г. в.

По E. Fischer'у и Mouneyrat'у 1 ч. бензоиль- α -аминомасляной кислоты растворяется въ 225 ч. воды при 20°, въ кипящей же водѣ приблизительно въ 5 разъ легче. Бензоиль- α -аминомасляная кислота, по Fischer-Mouneyrat'у очень легко растворяется въ спиртъ, ацетонъ, уксусной кислотѣ и въ хлороформъ. Бензоиль, нитробензолъ, ангидридъ растворяютъ ее легко при нагреваніи, на холоду же трудно. Она трудно растворима въ эфиръ, — въ лигронъ почти нерастворима. Съ уксуснокислой окисью мѣди она даетъ красивую зеленую соль.

Бензолсульфо- α -аминомасляная кислота $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOH}$ описана E. Fischer'омъ ¹⁾. Къ растворителямъ она относится какъ бензоиль- α -аминомасляная кислота; плавится при 148—149° (Corr.) безъ разложения. Выходъ 80 % теоріи.

4—нитротолуоль—2—сульфо— α -аминомасляная кислота.



¹⁾ Berichte d. d. chem. Ges. 33, 2389.

Вещество это приготовлено нами по способу, предложенному M. Siegfried'омъ ¹⁾ для синтеза аналогичныхъ соединений. Операция ведется совершенно также, какъ при полученіи β -нафталинсульфопроизводныхъ аминокислотъ, (см. ниже) съ тѣмъ лишь различіемъ, что все количество ѣдкаго натра прибавляется сразу. Въ нашемъ опытѣ растворъ ѣдкаго натра прибавлялся въ 4 приема. 2, 0 г. аминокислоты дали 85 % теоретическаго выхода. При этомъ осажденное соляной кислотой вещество выпало сначала въ видѣ желтаго масла, которое въ теченіе нѣсколькихъ часовъ превратилось въ кристаллы. Перекристаллизованная изъ горячей воды кислота представляетъ собой мелкія безцвѣтныя иголки горькаго вкуса.

XXV. 0,7315 г. воздушносухого вещества потеряли при 110° 0,0408 г.

	Найдено	Вычислено для
	XXV	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6\text{S} + \text{H}_2\text{O}$
H_2O	5,58%	5,62%

Безводная кислота плавится при 149—150°.

XXVI. 0,2535 г. вещества, высушеннаго при 110°, дали при 20° и 759 мм. давления 21,2 см. азота.

	Найдено	Вычислено для
	XXVI	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}$
N	9,39%	9,29%

XXVII. 75,162 г. раствора, полученнаго послѣ 7-часового взбалтыванья съ избыткомъ вещества дали 0,1050 г. остатка, высушеннаго при 110°.

XXVIII. Послѣ 24-часового взбалтыванья изъ 86,3128 г. раствора получено 0,1255 г. остатка, высушеннаго при 110°.

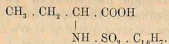
¹⁾ Ztschr. f. physiol. Chem. 43, 68.

XXVII XXVIII

100 г. воды при 25,0°
 растворять 0,1396 г. 0,1454 г. вещества
 1 г. вещества рас-
 творяется въ 716,3 г. 687,7 г. воды.

Въ спиртѣ, эфирѣ и хлороформѣ вещество раство-
 ряется довольно легко.

β — нафталинъ-сульфо — α — аминокислотная
 кислота



Это соединеніе получено по способу, предло-
 женному E. Fischer'омъ и P. Bergell'емъ¹⁾
 для приготовления аналогичныхъ соединеній. Рас-
 творъ 2,58 г. α — аминокислоты въ 25 см.
 4% раствора ѣдкаго натра былъ смѣшанъ съ эфир-
 нымъ растворомъ 11,46 г. β — нафталинъ сульфо-
 хлорида (двойное молекулярное количество); смѣсь
 эта взболтана при помощи машины въ теченіе
 6 часовъ, при чемъ черезъ каждыя 1½ часа при-
 бавлялось по 25 см., 4% раствора гидрата натрія,
 такъ что общее количество раствора щелочи со-
 ставило 100 см., что соответствовало 4 молеку-
 ламъ ѣдкаго натра. Водный слой жидкости былъ
 смѣшанъ съ соляной кислотой до посинѣнія бу-
 маги конго; при этомъ выдѣлился бѣлый осадокъ
 β — нафталинъ-сульфо — α — аминокислотной ки-
 слоты, находившейся прежде въ растворѣ въ видѣ
 натровой соли. Кислота была отосана, промыта
 водой и перекристаллизована изъ горячей воды.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3779.

Выходъ составлялъ только 7% теоретическаго¹⁾.
 Эта кислота представляеть собою мелкія безцвѣт-
 ныя иголки, трудно растворимыя въ водѣ и имѣю-
 щія горькій вкусъ.

XXIX. 87,8053 г. раствора, полученнаго послѣ
 7-часового взбалтыванья съ избыткомъ вещества,
 дали 0,0293 г. остатка, высушеннаго при 110°.

XXX. Послѣ 24 - часового взбалтыванья изъ
 90,5823 г. раствора получено 0,03 г. остатка, вы-
 сушеннаго при 110°.

XXIX XXX

100 г. воды при 25,0°
 растворять 0,0333 г. 0,0331 г. вещества
 1 г. вещества рас-
 творяется въ 3003 г. 3021 г. воды.

Кристаллизационной воды это соединеніе не со-
 держитъ.

XXXI. 0,8316 г. вещества, отжатаго между филь-
 тровальной бумагой, потеряли при 110° только
 0,1036 г.

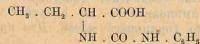
Для анализа вещество было высушено при 110°.

XXXII. 0,3512 г. вещества дали при 15° и 762 мм.
 давленія 14,7 см. азота.

Найдено	Вычислено для
XXXII	C ₁₄ H ₁₁ O ₂ NS
N 4,88%	4,78%

Вещество плавится при 153—154°.

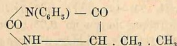
Фениль-этилъ-гидантоиновая кислота (ab — фе-
 ниль — α — урейдоамасляная кислота).



¹⁾ Причинъ такого низкаго выхода заключается, вѣроятно,
 въ томъ, что при взбалтываніи водный и эфирный слои недоста-
 точно перемѣшались между собою.

получена Моинеугато^м 1) взбалтываемъ натровой соли аминокислоты съ фениль-изоцианатомъ. Выходъ 95% теоріи. Мелкія иголки, плавящіяся при 170°, легко растворимы въ алкогольъ и ацетонъ, мало растворимы въ эфиръ и въ водѣ.

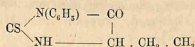
С — Этилъ — γ — фениль-гидантоинъ.



полученъ Моинеугато^м (д. с.) кипяченіемъ соответствующей гидантоиновой кислоты съ соляной кислотой. Вещество это плавится при 126—127°.

Трудно растворяется въ горячей водѣ, легко въ горячемъ алкогольѣ и ацетонѣ.

С — Этилъ — γ — фениль — μ — тигидантоинъ.



Aschan²⁾ нашелъ, что горчичныя масла ароматическаго ряда при сплавленіи съ амидокислотами жирнаго ряда образуютъ съ ними, при выдѣленіи воды, соединенія, которыя онъ называетъ тигидантоинами. Такимъ образомъ онъ получилъ изъ гликокола — фениль — тигидантоинъ, изъ аланина — фенилметилъ-тигидантоинъ, изъ лейцина — фенилбутилъ-тигидантоинъ. W. Margkwald, M. Neumark и R. Stelzner³⁾ получили тѣ же соединенія дѣйствиемъ щелочнаго раствора аминокислотъ на спиртной растворъ фениловаго горчичнаго масла. Для пригото-

1) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2395.

2) Ber. d. d. chem. Ges. 16, 1344.

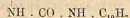
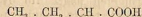
3) Ber. d. d. chem. Ges. 24, 3278.

нія фениль-этилъ-тигидантоина нами было взято 1,5 г. α — аминокислоты въ видѣ мелкаго порошка, который былъ облитъ въ маленькой ретортѣ 1,97 г. фениловаго горчичнаго масла; смѣсь эта была нагрѣта на маленькомъ пламени до 140° при постоянномъ взбалтываніи. Содержимое реторты было по охлажденіи растворено въ горячемъ спиртѣ; профильтрованный растворъ, выпаренный до появленія пленки, выдѣлить пластичныя кристаллы, которые плавилась при 194° (сорт.).

XXXIII. 0,2095 г. вещества, высушеннаго при 110°, дали 24,3 см. азота при 19° и 733 мм. давленія.

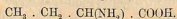
	Найдено	Вычислено для
	XXXIII	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2\text{S}$
N	12,76%	12,74%

α — Нафтилъ-этилъ-гидантоиновая кислота
(ab—α—нафтилъ-уреидо-масляная кислота).



была получена Neuberg^{ом} и Manasse⁴⁾ при помощи взбалтыванья раствора натровой соли аминокислоты съ α—нафтилизотиоцианатомъ. Выходъ количественный. Изъ разведеннаго спирта вещество выдѣляется въ видѣ длинныхъ, заостренныхъ кристалловъ съ t° плавленія 194—195°.

4) Ber. d. d. chem. Ges. 38, 2363.

d - α -Аминомасляная кислота.

Эта кислота была впервые получена Е. Fischer'омъ и А. Мошеугатомъ ¹⁾ путемъ расщепления γ - α -аминомасляной кислоты при помощи дробной кристаллизации морфинной соли бензоилового провозднаго рацемической аминокислоты, при чемъ выдѣляется трудно растворимая соль d -бензоиль- α -аминомасляной кислоты. Расщепление производится слѣдующимъ образомъ. 41 г. бензоилового производнаго и 60 г. морфия растворяются въ 125 г. горячей воды. По охлажденіи до 0° и при потирани стѣнокъ сосуда стеклянной палочкой выдѣляются кристаллы. Черезъ 15 часовъ получается 39 г. кристалловъ, которые отсыхаются и промываются небольшимъ количествомъ охлажденной до 0° воды. Маточный растворъ, по сгущеніи до $\frac{3}{4}$ первоначальнаго объема, выдѣляетъ еще 7 г. соли. Для очищенія морфинная соль перекристаллизовывается 4 раза изъ горячей воды, которой берется по $\frac{3}{4}$ вѣса соли. Такимъ путемъ получается 40% теоретическаго выхода. Для выдѣленія d - α -бензоиламиномасляной кислоты, морфинную соль растворяютъ въ 12 частяхъ воды, охлаждаютъ до 0° и прибавляютъ

растворъ углекислаго аммонія до полного осажденія морфия. Фильтратъ смѣшиваютъ съ небольшимъ избыткомъ соляной кислоты, при чемъ большая часть бензоилового производнаго выпадаетъ, а оставшая часть получается сгущеніемъ маточнаго раствора въ безвоздушномъ пространствѣ.

Вещество перекристаллизовывается изъ горячей воды.

Для получения d - α -аминомасляной кислоты, бензоиловое соединеніе ея кипятятъ съ 5-кратнымъ количествомъ 10% соляной кислоты 6 часовъ съ восходящимъ холодильникомъ, по охлажденіи извлекаютъ эфиромъ и выпариваютъ до-суха. Остатокъ растворяютъ въ водѣ и кипятятъ съ избыткомъ желтой окиси свинца до исчезновенія реакціи на хлоръ. Фильтратъ разлагаютъ сѣроводородомъ, кипятятъ съ животнымъ углемъ, жидкость сгущаютъ до начала кристаллизаціи и смѣшиваютъ со спиртомъ, при чемъ и выпадаетъ d -аминокислота. По описанному способу нами и была получена d - α -аминомасляная кислота¹⁾.

Морфинная соль была очищена 6-кратной кристаллизаціей изъ горячаго воднаго раствора. По-

¹⁾ Опытъ расщепленія рацемической аминокислоты при помощи кристаллизаціи стрихниновой и динорвиновой соли ея бензоилового производнаго не далъ удовлетворительныхъ результатовъ, такъ какъ эти соли выдѣлились въ видѣ смѣстныхъ осадковъ не закристаллизовавшихся и при продолжительномъ стояніи, но превращавшихся въ твердую каменистую массу. Былъ сдѣланъ еще опытъ, въ которомъ было взято половинное противъ теоретическаго количества морфия. По охлажденіи горячаго раствора выдѣлились кристаллы, которые послѣ перекристаллизаціи оказались состоящими изъ бензоиламиномасляной кислоты и при томъ оптически неактивного (въ щелочномъ растворѣ) изомера ея. Такимъ образомъ, морфій не обнаруживаетъ избирательнаго сродства къ d - α -половинѣ γ -бензоиль- α -аминомасляной кислоты сравнительно съ e и l -половинной.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2390.

лученная отсюда *d*-бензоилγ-α-аминомасляная кислота была перекристаллизована из горячей воды и, как показало определение удельного вращения (см. стр. 43), была чиста.

При кипячении с соляной кислотой осталась неизменной, приблизительно одна треть бензоилγ-аминомасляной кислоты. Жидкость вместе с кристаллами бензойной кислоты была слита с выдлившагося надъ колбы твердаго, кристаллическаго комка; бензойная кислота отосана (бензоиламиномасляной кислоты въ ней не оказалось), и жидкость 7 разъ извлечена эфиромъ, для освобожденія находившейся въ растворѣ хлористой соли аминокислоты отъ примѣси бензоиловаго производнаго и бензойной кислоты. Въ этомъ же эфирѣ былъ растворенъ и выдлившійся надъ твердый комочекъ. Эфиръ былъ отогнанъ, остатокъ высушенъ и повторно извлеченъ кипящимъ петролейнымъ эфиромъ для освобожденія бензоиламиномасляной кислоты отъ примѣси бензойной кислоты. Нерастворившійся въ петролейномъ эфирѣ остатокъ былъ вновь прокипяченъ 6 часовъ съ 7-ю частями (по вѣсу) 10%-ной соляной кислоты. Описанная обработка была повторена еще разъ, при чемъ было взято 10-кратное количество соляной кислоты. Три соединенныхъ водныхъ раствора хлористой соли аминокислоты были затѣмъ прокипячены съ окисью свинца, какъ указано выше. Изъ 28 г. бензоилγ-аминомасляной кислоты было получено 9,0 г. свободной правовращающей аминокислоты, которая, какъ показало опредѣленіе уд. вращения, была достаточно чиста. Изъ спиртнаго маточнаго раствора получено еще 3,0 г. аминокислоты, для которой величина уд. вращения оказалась вдвое меньше, почему эта порція не была подвергнута дальнѣйшей обработкѣ. Аминокислота была очи-

щена 5-кратнымъ раствореніемъ въ водѣ и осажденіемъ спиртомъ.

Изъ воднаго раствора кислота осаждается спиртомъ въ видѣ мелкихъ, прозрачныхъ, безвѣстныхъ листочковъ сладкаго вкуса, изъ горячаго воднаго раствора кристаллизуется въ довольно крупныхъ листочкахъ, не содержащихъ кристаллизационной воды.

XXXIV. 1,7975 г. вещества, отжатаго между фильтровальной бумагой, потеряли при 110° только 0,0016 г.

XXXV. 0,1561 г. вещества дали 18,5 см. N при 15° и 757 мм. давленія

	Найдено	Вычислено для
	XXXV.	C ₄ H ₇ NO ₂
N.	13,71%	13,61%

XXXVI. 17,395 г. раствора, полученнаго послѣ 7-часоваго взбалтыванія съ избыткомъ аминокислоты дали 3,3254 г. остатка, высушеннаго при 110°.

XXXVII. Послѣ 24-часоваго взбалтыванія изъ 16,8334 г. раствора получено 3,2172 г. остатка, высушеннаго при 110°.

XXXVI. XXXVII.

100 г. воды при		
25,0° растворяютъ .	23,63 г.	23,63 г. вещества.
1 г. вещества растворяется въ . . .	4,23 г.	4,23 г. воды.

Вещество плавится въ закрытомъ капиллярѣ при 303° (сорт.)—при разложеніи (E. Fischer и Mounegat).

Определение удельного вращения, произведенное въ приборѣ Landolt-Lippich'a съ желтымъ, зеленымъ и синимъ монохроматическимъ свѣтомъ¹⁾, дало слѣдующіе результаты:

XXXVIII. 1,0845 г. аминокислоты растворены въ водѣ. Вѣсъ раствора = 7,5679; $p = 14,330^\circ$. $D_4^{19} = -1,0378$; $l = 1$ dm. $\alpha_D^{19} = +1,415^\circ$; $\alpha_{546}^{19} = +1,780^\circ$; въ синемъ свѣтѣ почти ничего не было видно.

XXXIX. 0,9618 г. аминокислоты растворены въ водѣ. Вѣсъ раствора = 16,4283; $p = 5,855^\circ$. $D_4^{19} = -1,0144$; $l = 2$ dm; $\alpha_D^{19} = +1,020^\circ$; $\alpha_{546}^{19} = +1,235^\circ$; $\alpha_{436}^{19} = +2,4^\circ$.

XL. 0,4903 г. аминокислоты растворены въ водѣ.

Вѣсъ раствора = 16,5855 г.; $p = 2,956^\circ$. $D_4^{18,5} = -1,0065$; $l = 2$ dm.; $\alpha_D^{18,5} = +0,490^\circ$; $\alpha_{546}^{18,5} = +0,615^\circ$.

XLI. Къ 0,9957 г. аминокислоты добавлено молекулярное количество соляной кислоты (9,74 cc. 0,99103-норм. кислоты). Вѣсъ раствора = 10,8919 г.; $p = 9,141^\circ$; $d_4^{16,5} = 1,0334$; $l = 1$ dm.; $\alpha_D^{17} = +1,845^\circ$; $\alpha_{546}^{16} = +2,240^\circ$; $\alpha_{436}^{16} = +4,1^\circ$.

XLII. Къ 10,3578 г. предыдущаго раствора, со-
державшимъ 0,9467 г. аминокислоты, добавлено во-

¹⁾ см. Г. Ширельманъ. Обь аланинахъ. Москва. 1906. При опредѣленіяхъ уд. вращения применялось двойное взвѣшивание и приведеніе вѣса къ нулю. Всѣ опредѣленія удельнаго вращения произведены при ближайшемъ участіи проф. В. С. Гуляича.

ды. Вѣсъ раствора = 17,3094 г.; $p = 5,469^\circ$; $d_4^{18,5} = -1,0192$; $l = 2$ dm.; $\alpha_D^{18,5} = +2,105^\circ$; $\alpha_{546}^{18,5} = +2,575^\circ$; $\alpha_{436}^{18,5} = +4,7^\circ$.

XLIII. Къ 6,6231 г. раствора, оставшагося отъ опредѣленія XLII, со-
державшимъ 0,3622 г. аминокислоты, добавлено воды. Вѣсъ раствора = 16,4601 г.; $p = 2,200^\circ$; $d_4^{18,5} = 1,0069$; $l = 2$ dm.; $\alpha_D^{18,5} = +0,815^\circ$; $\alpha_{546}^{18,5} = +0,990^\circ$; $\alpha_{436}^{18,5} = +1,78^\circ$.

XLIV. 0,3592 г. аминокислоты растворены въ 7 cc. соляной кислоты, уд. вѣса 1,182. Вѣсъ раствора = 8,6108 г.; $p = 4,168^\circ$; $d_4^{18} = 1,1830$; $l = 1$ dm.; $\alpha_D^{18} = +1,075^\circ$; $\alpha_{546}^{18} = +1,275^\circ$.

XLV. 0,3582 г. аминокислоты растворены въ 3,43 cc. 1,0059-нормальнаго раствора ѣдкаго натра (для молекулярнаго количества вычислено: 3,45 cc.), къ раствору добавлено воды.

Вѣсъ раствора = 7,4735 г.; $p = 4,793^\circ$; $d_4^{18} = -1,0228$; $l = 1$ dm.; $\alpha_D^{18} = +0,745^\circ$; $\alpha_{546}^{18} = +0,865^\circ$; $\alpha_{436}^{18} = +1,6^\circ$.

Результаты опредѣленія удельнаго вращения d - α -аминомасляной кислоты сопоставлены въ слѣдующей таблицѣ, гдѣ p обозначаетъ содержание аминокислоты въ 100 г. раствора, $[\alpha]^t$ есть величина удельнаго вращения при той t° , при которой производилось опредѣленіе уд. вѣса; $[M]^t$ получено через дѣленіе на 100 величинъ молекулярнаго вращения.

№ опрѣ-денія.	P	Добавлено полярн. HCl исп. NaOH.	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_{546}^{20}$	$[\alpha]_{589}^{20}$	$[M]_D^{20}$	$[M]_{546}^{20}$	$[M]_{589}^{20}$
XXXXIII	14,330% ₀	—	+9,51°	+11,97°	—	+9,80°	+12,34°	—
XXXXIX	5,585% ₀	—	+8,69°	+10,40°	+20°	+8,89°	+10,72°	+21°
XL	2,939% ₀	—	+8,34°	+10,34°	—	+8,50°	+10,66°	—
XLI	9,141% ₀	1 Mol. HCl	+19,47°	+23,72°	+49°	+20,07°	+24,45°	+44°
XLII	5,469% ₀	1 Mol. HCl	+18,88°	+23,10°	+49°	+19,46°	+23,81°	+43°
XLIII	2,300% ₀	1 Mol. HCl	+18,40°	+22,35°	+40,2°	+18,97°	+23,04°	+41,4°
XLIV	4,168% ₀	65 Mol. HCl	+21,89°	+25,39°	—	+25,69°	+26,75°	—
XLV	4,759% ₀	1 Mol. NaOH	+15,29°	+17,69°	+3,9°	+15,7°	+18,1°	+3,9°

Изъ приведенной таблицы вытекаетъ такимъ образомъ, что удѣльное вращеніе *d*- α -аминомасляной кислоты несомнѣнно понижается съ уменьшеніемъ концентрации раствора аминокислоты. Прибавленіе молекулярныхъ количествъ соля-

ной кислоты или ѣдкаго натра вызываетъ значительное повышеніе вращательной способности аминокислоты. Предѣлъ для $[\alpha]$ однако не достигается въ этомъ случаѣ, такъ какъ прибавленіе избытка соляной кислоты вызываетъ новое повышеніе $[\alpha]$; такое явленіе можетъ быть объяснено наличностью гидролитической диссоціаціи, которая, безъ сомнѣнія, имѣетъ мѣсто въ водныхъ растворахъ хлористой соли аминокислоты, какъ соли весьма слабого основанія: избытокъ соляной кислоты препятствуетъ гидролитической диссоціаціи. Разведеніе раствора хлористой соли аминокислоты водой вызываетъ уменьшеніе $[\alpha]$.

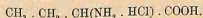
По E. Fischerу и Mouneyratу ¹⁾, $[\alpha]_D^{20}$ для *d*- α -аминомасляной кислоты въ 5,406%-номъ водномъ растворѣ = +8,0°, а для хлористой соли той же аминокислоты въ 4,97%-номъ водномъ растворѣ $[\alpha]_D^{20} = +14,51^\circ$, откуда для аминокислоты, входящей въ составъ хлористой соли въ видѣ 3,67%-наго воднаго раствора, $[\alpha]_D^{20} = +19,6^\circ$. Такимъ образомъ, въ нашихъ опытахъ величина $[\alpha]$ для свободной аминокислоты оказалась нѣсколько больше, а для хлористой соли аминокислоты — нѣсколько меньше, чѣмъ приведенныя E. Fischerомъ и Mouneyratомъ величины. Причина такого разногласія остается невыясненной, но, во всякомъ случаѣ, не можетъ заключаться въ наличности какой-либо примѣси къ аминокислотѣ, такъ какъ аминокислота была совершенно чистой: сгорала безъ остатка, не содержала ни амміачныхъ, ни хлористыхъ солей и имѣла на лакмусъ совершенно нейтральную реакцію — не содержала, слѣдо-

¹⁾ Ber d. d. ch. Ges. 33, 2391.

вательно, примени бензоилового соединения, которые имѣть рѣзкоокислую реакцію на лакмусъ.

Такое же явление наблюдалось и для того препарата аминокислоты, который был очищенъ только однократнымъ осажденіемъ спиртомъ изъ воднаго раствора; здѣсь для 5,8%-наго раствора $[\alpha]_D^{20} = +8,62^\circ$, а для 6,0%-наго раствора и въ присутствіи молекулярнаго количества соляной кислоты $[\alpha]_D = +17,9^\circ$.

Хлористая соль *d*-α-аминоасляной кислоты



Оставшіяся отъ опредѣленія уд. вращенія растворъ хлористой соли былъ выпаренъ до суха по добавленіи 2-3 капель соляной кислоты, остатокъ извлеченъ горячимъ абсолютнымъ спиртомъ, и профильтрованный растворъ переслоенъ абсолютнымъ эфиромъ. При стояніи выдѣлились блестящія, безцвѣтныя призмочки, плавившіяся при 220° и имѣвшія кислый вкусъ съ сладковатымъ оттънкомъ. Какъ этотъ препаратъ, такъ и хлористая / соль *d*-α-аминокислоты, полученная добавленіемъ молекулярнаго количества соляной кислоты къ раствору аминокислоты, имѣли не только рѣзко кислую реакцію на лакмусъ, но и ясно кислую реакцію на конго.

Удельное вращеніе хлористой соли, вычисленное на основаніи данныхъ, приведенныхъ въ таблицѣ на стр. 36, оказывается нижеслѣдующимъ:

$$\text{XLI. } \rho = 12,373\% ; \left[\alpha \right]_D^{17} = +14,36^\circ ; \left[\alpha \right]_{546}^{16} = +17,44^\circ ; \left[\alpha \right]_{436}^{16} = +31,93^\circ ;$$

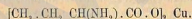
$$\text{XLII. } \rho = 7,402\% ; \left[\alpha \right]_D^{18,5} = +13,95^\circ ; \left[\alpha \right]_{546}^{18,5} = +17,0^\circ ; \left[\alpha \right]_{436}^{18,5} = +31,25^\circ .$$

$$\text{XLIII. } \rho = 2,977\% ; \left[\alpha \right]_D^{18,5} = +13,55^\circ ; \left[\alpha \right]_{546}^{18,5} = +16,55^\circ ; \left[\alpha \right]_{436}^{18,5} = +29,76^\circ .$$

Въ присутствіи избытка соляной кислоты:

$$\text{XLIV. } \rho = 5,641\% ; \left[\alpha \right]_D^{18} = +16,12^\circ ; \left[\alpha \right]_{546}^{18} = +19,11^\circ .$$

Мѣдная соль *d*-α-аминоасляной кислоты



Эта соль была получена кипяченіемъ воднаго раствора *d*-аминокислоты съ углекислой окисью мѣди. По сгущеніи на водяной банѣ профильтрованного свіяго раствора выдѣлились красивые, блестящія, голубыя листочки и иголки, не содержавшія кристаллизационной воды.

XLVI. 0,3869 г. соли, отжатой между фильтровальной бумагой, потеряли при 110° только 0,0016 г.

XLVII. 43,6434 г. раствора, полученнаго послѣ 7-часового взбалтыванья съ избыткомъ мѣдной соли, дали 0,0737 г. остатка, высушеннаго при 110°.

XLVIII. Послѣ 24-часового взбалтыванья изъ 37,2665 г. раствора получено 0,0637 г. остатка, высушеннаго при 110°.

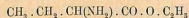
XLVII. XLVIII.

100 г. воды при 25,0°
растворяютъ 0,1691 г. 0,1709 г. соли.
1 г. соли растворяется въ 591,4 г. 585,1 г. воды.

Къ прочимъ растворителямъ вещество относится, какъ соответствующее соединеніе *r*-α-аминокислоты.

При прокаливаніи разлагается, не плавясь.

Этиловый эфир *d*- α -аминоасляной кислоты



4,0 г. порошкообразной *d*- α -аминоасляной кислоты были смѣшаны съ 40 ссм. абсолютного спирта, и эта смѣсь обработана такъ же, какъ это было описано выше при приготовленіи соответствующаго соединения изъ *r*-аминокислоты. Этиловый эфиръ *d*- α -аминоасляной кислоты кипитъ подъ давлениемъ въ 10 мм. при 57—58° (t° водяной бани 80°). Перегонъ представлялъ совершенно безвѣдную жидкость, запахъ и вкусъ которой были сходны съ запахомъ и вкусомъ того же соединения *r*-аминокислоты. Вещество легко растворялось въ водѣ, спиртѣ, ацетонѣ, эфирѣ, бензолѣ и въ хлороформѣ. Водный растворъ его имѣлъ рѣзко щелочную реакцію; безводный эфиръ давалъ на красной лакмусовой бумагѣ только маслянистое пятно, но никакого окрашивания; по смачиваніи затѣмъ водой тотчасъ появилось рѣзко-синее окрашивание. Вещество давало слѣдующія реакціи: съ фосфорно-вольфрамовой кислотой—обильный бѣлый осадокъ, легко растворяющійся при нагреваніи. Съ желтой кровяной солью на холоду и при кипяченіи—никакого измѣненія. Съ растворомъ іодистой ртути въ іодистомъ кали бѣлый осадокъ, легко растворяющійся при нагреваніи. Съ сулемой обильный бѣлый творожистый осадокъ, легко растворимый при нагреваніи. Съ азотнокислой закисью ртути черный осадокъ, растворяющійся при нагреваніи.

Съ сѣрникойслей окисью мѣди голубой осадокъ, не измѣняющійся при нагреваніи. Съ сѣрнокислой закисью марганца осадокъ тѣлеснаго цвѣта. Во второй (главной) фракціи перегона было определено содержаніе азота по Kjeldahl'ю.

XLIX. 0,2799 г. эфира дали амміака въ количествѣ, соответствующемъ 0,0302 г. азота.

	Найдено	Вычислено для
	XLIX	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$:
N	10,81%	10,70%.

Въ той же фракціи опредѣлены уд. вѣсъ, показатель преломленія и уд. вращеніе (въ водномъ растворѣ).

$L_D^{17,6} = 0,96250$; $n_D^{17,6} = 1,4254$ ¹⁾. Молекулярное преломленіе = 34,87; по атомнымъ рефракціямъ оно вычисляется = 35,09. Средняя дисперсія $n_F - n_C = 0,0080$.

Л. 1,2516 г. вещества растворены въ водѣ.

Вѣсъ раствора = 17,2402; $p = 7,260\%$; $d_4^{20} = 1,0022$; $l = 2dm$; $\alpha_D^{20} = +1,595^\circ$; $\alpha_{546}^{20} = +1,970^\circ$;
 $\alpha_{436}^{20} = +3,54^\circ$.

Отсюда вычисляется $[\alpha]_D^{20} = +10,96^\circ$; $[\alpha]_{546}^{20} = +13,54^\circ$; $[\alpha]_{436}^{20} = +24^\circ$; $[M]_D^{20} = +14,37^\circ$; $[M]_{546}^{20} = +17,76^\circ$; $[M]_{436}^{20} = +31^\circ$.

Водный растворъ эфира прокипяченъ съ восходящимъ холодильникомъ въ теченіе 6 часовъ; этотъ растворъ по сгущеніи на водяной банѣ до появленія пленки на его поверхности смѣшанъ со спиртомъ; осажденные такимъ образомъ кристаллы аминоасляной кислоты послужили для опредѣленія удѣльнаго вращенія.

ЛП. 0,8945 г. аминокислоты растворены въ молекулярномъ количествѣ (8,7 сс.) 0,99103—норм.

¹⁾ Для первой фракціи $n_D^{17,6} = 1,4134$.

соляной кислоты съ добавлениемъ воды. Въсь раствора = 9,6967 г.; Растворъ профильтрованъ; съ поправкой на испареніе при фильтрованіи:

$$p = 9,230\%; d_4^{18,5} = 1,0333; \alpha_D^{18,5} = +1,765\%.$$

Отсюда вычисляется $[\alpha]_D^{18,5} = +18,5\%$.

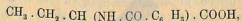
Такимъ образомъ при превращеніи алинокислоты въ эфиръ рацемизации ея не произошло.

При стояннн эфиръ дней черезъ десять начинаеть выдѣлять пластинки. Образующееся при этомъ вещество не могло быть изслѣдовано за недостаткомъ матеріала.

Хлоргидратъ эфира — бѣлая кристаллическая масса; — за недостаткомъ матеріала онъ нами не изслѣдованъ.

Пикратъ этиловаго эфира *d*- α -аминомасляной кислоты. При нейтрализацин эфира растворомъ пикриновой кислоты осадка не выдѣлилось. По испареніи раствора получилась желтая маслянистая жидкость, изъ которой при стояннн черезъ нѣсколько дней выдѣлилось небольшое количество кристалловъ въ видѣ желтыхъ иголь и маленькихъ пластинокъ.

d-Бензойль- α -аминомасляная кислота



приготовленіе которой было описано выше, выдѣляется изъ горячаго воднаго раствора въ видѣ красивыхъ игольчатыхъ кристалловъ, плавящихся при 110—111°. По E. Fischerу и Mouneyrat¹⁾ *t*⁰ плавленія этого соединенія лежитъ при 120—121°, слѣдовательно, страннымъ образомъ и для *d*-какъ и для *r*-бензойль- α -аминомасляной кислоты *t*⁰

¹⁾ Ber. d. ch. Ges. 33,2390.

плавленія оказалась ниже приведенной Fischer-омъ и Mouneyrat-омъ. Вкусъ кислый, потому слегка горькій. Кристаллизационной воды вещество не содержитъ.

LIII. 2,5502 г. воздушносухого вещества при 105° въсомъ ничего не потеряли.

LIV. 0,3280 г. высушеннаго при 105° вещества дали 19,9 сс. азота при 17° и 751 мм давленія.

Найдено	Вычислено для
LIV	C ₁₁ H ₁₃ NO ₃
N 6,89%	6,77%

Опредѣленіе растворимости дало слѣдующій результатъ:

LV. 60,8870 г. раствора послѣ 7-часового взбалтыванія дали 0,6160 г. сухого остатка.

LVI. Послѣ 24- часового взбалтыванія изъ 47,3416 г. раствора получено 0,4805 г. остатка, высушеннаго при 110°.

LV. LVII.

100 г. воды при 25,0°

растворяютъ 1,022 г. 1,025 г. вещества.

1 г. вещества растворяется въ 97,84 г. 97,56 г. воды.

По опредѣленію E. Fischerа и A. Mouneyrat (l. c.) 1 ч. вещества растворяется при 20° въ 93 частяхъ воды. Въ другихъ растворителяхъ *d*-производное, по указанію названныхъ авторовъ, растворяется также легче, чѣмъ *l*-производное.

Опредѣленіе удѣльнаго вращенія:

LVII. 1,1769 г. вещества растворены въ молекулярномъ количествѣ (5,57 сс.) 1,0059 нормальнаго раствора йодаго натра; добавлено воды. Въсь раствора = 12,9243 г;

$$p = 9,106\%; d_4^{15,5} = 1,0336; c = 9,416\%; l = 1 \text{ dm};$$

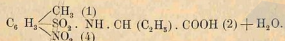
$$\alpha_D^{15,5} = +2,89\%; \alpha_{546}^{15,5} = +3,47\%; \alpha_{436}^{15,5} = +6,52\%;$$

Отсюда $[\alpha]_D^{15.5} = + 30,7^\circ$; $[\alpha]_{546}^{15.5} = + 36,9^\circ$;
 $[\alpha]_{436}^{15.5} = + 69^\circ$; $[M]_D^{15.5} = + 63,6^\circ$; $[M]_{546}^{15.5} =$
 $= + 76,4^\circ$; $[M]_{436}^{15.5} = + 143^\circ$.

По E. Fischer и Mouneyrat (l. c.), для 7,98% раствора вещества в молекулярном количестве β -дикаго натра $[\alpha]_D^{20} = + 30,75^\circ$; разница между нашим определением и определениями E. Fischer'a лежит вполне в пределах ошибок наблюдения.

Морфинная соль *d*-бензоил- α -аминомасляной кислоты образует довольно крупная, наложенная друг на друга пластинки. По E. Fischer и A. Mouneyrat, эта соль плавится при 145—146° (без поправки).

4-нитротолуоль-2-сульфо-*d*- α -аминомасляная кислота



Это соединение получено, как соответствующее ему производное рацемической α -аминомасляной кислоты. Выход 75% теорет. Вещество кристаллизуется в тонких иглах с 1 молекулой кристаллизационной воды.

LVIII. 0,4812 г. вещества, отжатого между фильтровальной бумагой, потеряли в вакуум-эксикаторе 0,0270 г.

Найдено	Вычислено для
LVIII	$C_{11}H_{14}N_2O_6S + H_2O$
H ₂ O 5,61%	5,62%

Плавится вещество при 157° и имеет сильно горький вкус.

LIX. 0,2703 г. вещества дали 22,2 см. азота при 15° и 744 мм. давления.

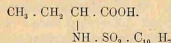
Найдено	Вычислено для
LIX	$C_{11}H_{14}N_2O_6S$
N 9,34%	9,29%

LX. 58,9258 г. раствора, полученного после 7-часового взбалтывания с избытком вещества, дали 0,0451 г. остатка, высушенного при 110°.

LXI. После 24-часового взбалтывания из 66,2072 г. раствора получено 0,0525 г. остатка высушенного при 110°.

	LX	LXI
100 г. воды при 25,0° ра-		
створяют	0,0765 г.	0,0796 г. вещества.
1 г. вещества раство-		
ряется в	1307,1 г.	1256,2 г. воды.

β -нафталин-сульфо-*d*- α -аминомасляная кислота



Синтез этого соединения произведен аналогично синтезу с рацемической кислотой.

Из 0,6 г. аминокислоты получено 1,5 г. β -нафталин-сульфосоединения ее, что составляет 88% теоретического выхода. Вещество кристаллизуется из горячей воды в длинных тонких иглах сильно горького вкуса. Воздушно-сухое вещество кристаллизационной воды не содержит. Вещество плавится при 116°. Вкус—горький.

LXII. 0,4380 g. вещества дали при 16° и 739 mm. давления 18,9 см. N.

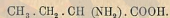
Найдено	Вычислено для
LXII	C ₁₄ H ₁₃ O ₁ NS:
N 4,85%	4,78%

LXIII. 83,7992 g. раствора, полученного послѣ 7-часового взбалтыванья съ избыткомъ вещества, дали 0,0992 g. остатка, высушеннаго при 110°.

LXIV. Послѣ 24-часового взбалтыванья изъ 65,2840 g. раствора получено 0,0783 g. остатка, высушеннаго при 110°.

	LXIII	LXIV
100 g. воды при 25,0° ра- створяютъ.	0,1183 g.	0,1199 g. вещества
1 g. вещества раство- ряется въ.	845,3 g.	834,0 g. воды.

l-α-Аминомасляная кислота



Отдѣленіе дѣворящагося изомера бензоиль-аминомасляной кислоты отъ ея праворащающаго антинода производилось по способу E. Fischer'a¹⁾. Маточный растворъ, оставшійся по выкристаллизованиі морфійной соли d-изомера (стр. 30), былъ освобожденъ отъ морфія осажденіемъ углекислымъ аммоніемъ, фильтратъ подкисленъ соляной кислотой, при чемъ выпала смѣсь l-и γ-бензоилового производнаго; оставшаяся въ растворѣ часть была получена сгущеніемъ въ безвоздушномъ пространствѣ. Обѣ порціи вмѣстѣ были перекристаллизованы изъ горячей воды. 77,7 g. такой кислоты смѣшаны съ 175 g. бруцина; смѣсь растворена въ 292 g. горячей воды. По охлажденіи этой жидкости нейтральной реакціи до 0°, выдѣлились изъ нея мелкіе бѣлые кристаллы. Послѣ двукратной перекристаллизаціи получено 115 g. бруциновой соли l-бензоиль-α-аминомасляной кислоты. Для удаленія бруцина 70 g. этой соли были растворены въ 700 частяхъ воды, прибавлено 105 cc. нормальнаго раствора ѣдкаго натра, жидкость охлаждена до 0°, и къ фильтрату прибавлено 108,5 cc. нормальной соляной кислоты. Дальнѣйшая обработка для полученія свободной l-α-аминомасляной кислоты была произведена совер-

¹⁾ Ber. d. d. ch. Ges. 33, 2392.

шенно так же, как указано в описании получения *d*-антинода. Из 17 г. *l*-бензоил- α -аминомасляной кислоты получено 6 г *l*- α -аминомасляной кислоты. В спиртомъ маточномъ растворѣ осталось около 2 г. аминокислоты. Для очищения вещество было нѣсколько разъ осаждено изъ воднаго раствора спиртомъ. Полученные безцвѣтные листочки имѣли сладкій вкусъ; ихъ водный растворъ не реагировалъ на лакмусъ. Определение удѣльнаго вращения:

LXV. 1,0518 г. вещества растворены в водѣ. Въсѣ раствора = 18,2543 г.; $p = 5,765\%$ (съ поправкой на испарение вслѣдствіе фильтрованія); $d_4^{18} = 1,0142$; $l = 2 \text{ dm}$; $\alpha_D^{18} = -0,990^\circ$; $\alpha_{546}^{18} = -1,195^\circ$; $\alpha_{436}^{18} = -2,4^\circ$.

LXVI. 0,9227 г. вещества растворены в молекулярномъ количествѣ (9,02 сс.) 0,99103—норм. соляной кислоты; добавлено нѣкоторое количество воды. Въсѣ раствора = 17,3418 г.; $p = 5,321\%$; $d_4^{17,5} = 1,0188$; $l = 2 \text{ dm}$; $\alpha_D^{17,5} = -2,005^\circ$; $\alpha_{546}^{17,5} = -2,470^\circ$; $\alpha_{436}^{17,5} = -4,65^\circ$. Отсюда вычисляются для *l*- α -аминомасляной кислоты:

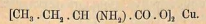
Въ водномъ растворѣ при $p = 5,765\%$, $[\alpha]_D^{18,5} = -8,47^\circ$; $[\alpha]_{546}^{18,5} = -10,22^\circ$; $[\alpha]_{436}^{18,5} = -21^\circ$, $[M]_D^{18,5} = -8,73^\circ$; $[M]_{546}^{18,5} = -10,54^\circ$; $[M]_{436}^{18,5} = -22^\circ$. Въ водномъ растворѣ съ добавлением молекулярнаго количества HCl при $p = 5,322\%$, $[\alpha]_D^{17,5} = -18,49^\circ$; $[\alpha]_{546}^{17,5} = -22,78^\circ$; $[\alpha]_{436}^{17,5} = -42,9^\circ$, $[M]_D^{17,5} = -19,06^\circ$; $[M]_{546}^{17,5} = -23,48^\circ$; $[M]_{436}^{17,5} = -44,2^\circ$.

3268

8508

Найденныя величины сходятся вполне удовлетворительно съ соответствующими величинами, найденными для *d*- α -аминомасляной кислоты (стр. 34). По E. Fischerу и Mouneyratу (l. c.) для *l*- α -аминомасляной кислоты въ водномъ растворѣ при $p = 5,31\%$, $[\alpha]_D^{20} = -7,92^\circ$; для хлористой соли *l*- α -аминомасляной кислоты авторы даютъ, при $p = 4,77\%$, $[\alpha]_D^{20} = -14,34^\circ$, откуда для аминокислоты, входящей въ составъ хлористой соли, вычисляется $p = 3,52\%$ и $[\alpha]_D^{20} = -19,41^\circ$. Такимъ образомъ, и въ этомъ случаѣ наблюдается то же необъяснимое разногласіе между данными Fischer-Mouneyrat'a и нашими, на которое было указано на стр. 37.

Мѣдная соль *l*- α -аминомасляной кислоты



Эта соль получена такъ же, какъ соответствующее ей соединеніе *d*- α -аминомасляной кислоты. Кристаллизуется она въ красивыхъ, блестящихъ, голубыхъ листочкахъ и иголочкахъ, не содержащихъ кристаллизационной воды.

LXVII. 0,5531 г. соли, отжатые между фильтровальной бумагой, потеряли при 110° только 0,0253 г.

LXVIII. 0,2853 г. соли, высушенной при 110°, дали при прокалываніи 0,0839 г Cu O.

Найдено	Вычислено для
LXVIII	C ₈ H ₁₆ N ₂ O ₄ Cu:
Cu	23,48%
	23,74%

LXIX. 70,4285 г. раствора, полученнаго послѣ 7-часоваго взбалтыванія съ избыткомъ мѣдной соли, дали 0,1134 г. остатка, высушеннаго при 110°.

Ларк. Мед. Институт
НАУКОВА БИБЛЮТЕКА

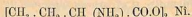
LXX. 67,9084 г. раствора дали послѣ 24-часового взбалтыванія съ избыткомъ соли 0,1040 г. остатка, высушеннаго при 110°.

LXIX LXX
100 г. воды при 25,0° растворяютъ 0,1612 г 0,1533 г. соли.

1 г. соли растворяется въ . . . 620,3 г. 652,3 г. воды.

При прокаливаніи вещество разлагается, не плавясь.

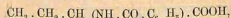
Никкелевая соль l-α-аминоасляной кислоты



Соль эта получена кипяченіемъ раствора l-α-аминоасляной кислоты съ углекислой закиси никкеля. Изъ синяго сгущеннаго раствора выдѣлились въ теченіе четырехъ недѣль красныя сrostки синяго цвѣта. Соль эта легко растворима въ водѣ и при томъ, очевидно, легче никкелевой соли рацемической α-аминоасляной кислоты.

При прокаливаніи разлагается, не плавясь.

l-Бензоиль-α-аминоасляная кислота



приготовленіе которой было описано выше, выдѣляется изъ горячаго воднаго раствора въ видѣ игольчатыхъ кристалловъ, имѣющихъ тотъ же вкусъ, что и d-изомеръ, и плавящихся при 110—111°. Слѣдовательно, и l-производное, имѣющее ту же t° плавленія какъ d-соединеніе, плавится ниже, чѣмъ это указано Fischer'омъ и Mounegat'омъ. Опредѣленіе уд. вращенія:

LXXI. 1,8041 г. вещества растворены въ молекулярномъ количествѣ щелочи (8,60 cc 1,0059 норм.)

съ добавленіемъ воды. Вѣсъ раствора = 19,7265 г; $p = 9,146\%$; $d_4^{16} = 1,0339$; $l = 2 \text{ dm}$; $\alpha_D^{16} = -5,765^\circ$;

$$\alpha_{546}^{16} = -6,983^\circ; \alpha_{436}^{16} = -12,94^\circ.$$

$$\text{Отсюда } \left[\alpha \right]_D^{16} = -30,48^\circ; \left[\alpha \right]_{546}^{16} = -36,93^\circ; \left[\alpha \right]_{436}^{16} = -68,4^\circ; \left[M \right]_D^{16} = -63,12^\circ; \left[M \right]_{546}^{16} = -76,48^\circ; \left[M \right]_{436}^{16} = -141^\circ.$$

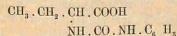
Слѣдовательно, величины $\left[\alpha \right]$ для l-бензоиль-α-аминоасляной кислоты хорошо сходятся съ величинами, найденными выше для d-производнаго.

По Fischer'у и Mounegat'у $\left[\alpha \right]_D^{20} = -31,8^\circ$ для $C = 7,534\%$ въ растворѣ въ молекулярномъ количествѣ щелочи.

Натровая соль l-бензоиль-α-аминоасляной кислоты кристаллизуется при медленномъ испареніи въ видѣ крупныхъ и длинныхъ пластинокъ.

Бруциновая соль образуетъ безцвѣтныя, мелкія пластинки, которыя по Fischer'у и Mounegat'у плавятся при 86—87°.

l-Фениль-этиль-гидантоиновая кислота (аб-фениль-l-α-уреидоасляная кислота)



Это соединеніе получено изъ l-α-аминоасляной кислоты по способу, предложенному Раагольмъ¹⁾ для синтеза аналогичныхъ производныхъ аминокислотъ. Выходъ = 93% теоріи. Вещество кри-

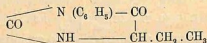
1) Ber. d. d. ch. Ges. 27,974.

сталлизуется в иглах, трудно растворимых в воде; кристаллизационной воды оно не содержит.

LXXII. 1,1982 г. вещества, отжатого между фильтровальной бумагой, потеряли при 110° только 0,0146 г.

Точка плавления этого соединения 145—146°.

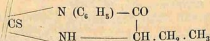
l-С-этил-γ-фенил-гидантоинъ



1,0 граммъ *l*-фенил-урейдо-масляной кислоты растворенъ в 80,0 г HCl уд. в. 1,12.

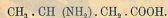
Растворъ выпаренъ на голомъ огнѣ до начала кристаллизаціи. Отфильтрованные кристаллы перекристаллизованы изъ горячей воды. Вещество кристаллизуется в листочкахъ, плавящихся при 125—126°, растворяется оно в водѣ довольно трудно.

l-С-этил-γ-фенил-*μ*-тиогидантоинъ



приготовленъ изъ *l*-α-аминомасляной кислоты такъ же, какъ соответствующій ему препаратъ изъ рацемической кислоты. При этомъ в реакцію вступило около 50% аминокислоты. Вещество кристаллизуется в прозрачныхъ, безцвѣтныхъ листочкахъ; плавится оно при 190—191°.

γ-β-Аминомасляная кислота.



β-аминомасляная кислота впервые получена Engelm¹⁾ нагреваніемъ смѣси кротоновой кислоты съ 20-процентнымъ амміакомъ въ трубкѣ до 100—105° в течение 10 часовъ. Впоследствии эта кислота была получена Valbiano²⁾ нагреваніемъ одного объема эфира β-хлормасляной кислоты съ 9 объемами спиртового раствора амміака при 70—80°. Полученный такимъ образомъ амидъ β-аминомасляной кислоты авторъ перевелъ кипяченіемъ съ водой и гидратомъ окиси свинца въ свинцовую соль β-аминомасляной кислоты. Weidel и Roithner³⁾ приготовили β-аминомасляную кислоту нагреваніемъ β-метил-β-лактил-мочевины съ крѣпкимъ хлористымъ водородомъ до 100°. Curtius⁴⁾ нѣсколько видоизмѣнилъ способъ Engelm, применивъ нагреваніе кротоновой кислоты съ 30%-нымъ амміакомъ въ автоклавѣ при 115—120° в течение 6 часовъ. Какъ относительно самой β-аминомасляной кислоты, такъ и относительно ея производныхъ въ литературѣ имѣется лишь немного указаній.

¹⁾ Bull. soc. chim. 50, 102.

²⁾ Ber. d. d. ch. Ges. 13, 312.

³⁾ Monatsheft. f. Chemie. 17, 185.

⁴⁾ Journ. f. prakt. Chemie 70, 204.

Мы приготовили эту кислоту по способу Curtiusa, нагревая смесь в одном опыте в запаянных трубках, а в другом — в автоклаве. 100 г. кротоновой кислоты фабрики Kahlbaum были растворены в 800 г. аммиака уд. в. 0,885 при 17,5°. Смесь эта была нагрета в 7 запаянных трубках до 115—120°, в течение 6 часов. По охлаждении жидкость была прокипячена с гидратом окиси свинца, и полученная свинцовая соль разложена током сфродородора. Отфильтрованная от сфринстаго свинца жидкость была выпарена в вакуум-аппарате при 10 мм. давления и t° 45—50°. Осталась желтая прозрачная масса, консистенции густого сиропа, которая и при продолжительном стоянии в эксикаторе не кристаллизовалась. Этот сироп был разведен водой и прокипячен с углекислой окисью мѣди; профильтрованная жидкость была выпарена до образования пленки. Выдѣлившаяся в течение 12 часов кристаллы — красиваго васильковаго цвѣта отсосаны; изъ маточнаго раствора получилась выпариваемъ еще незначительная часть кристаллов мѣдной соли. Новый густой маточный раствор, содержавшій еще значительное количество мѣдной соли, не кристаллизовался и при продолжительномъ стоянии (небольшая порція была переведена в никелевую соль, которую тоже не удалось закристаллизовать). Онъ былъ разведенъ водой; мѣдь была удалена токомъ сфродородора, и фильтратъ выпаренъ до густоты сиропа, который снова былъ обработанъ 35%-нымъ аммиакомъ в запаянных трубках — какъ выше указано. Ни аминокислоты, ни ея мѣдной соли при этомъ не удалось получить в кристаллическомъ видѣ. Изъ обѣихъ первыхъ порцій мѣдной соли аминокислоты послѣ многократной перекристаллизации мѣдь была уда-

лена токомъ сфродородора, фильтратъ прокипяченъ съ животнымъ углемъ. По сгущении раствора получилась аминокислота в видѣ бѣлой кристаллической массы. Выходъ составилъ только 5,8%, теоретическаго.

II. О П Ы Т Ъ .

200 г. кротоновой кислоты фабрики Kahlbaum растворены в 1600 г. аммиака 30%; жидкость эта нагрета в автоклаве до 115—120° в течение 6 часовъ. Дальѣйшая обработка аммиачной жидкости произведена, какъ указано в первомъ опыте. Выходъ — лишь 12,6% теоретическаго.

По Engelю (l. c.) выходъ почти теоретической; Curtius (l. c.) получилъ 90% теоретическаго выхода. Полученный непосредственно (безъ перевода в мѣдную соль) растворъ аминокислоты у названныхъ авторовъ закристаллизовался болѣе или менѣе легко. Такое разногласіе является тѣмъ болѣе страннымъ, что методъ приготовления β-аминомасляной кислоты очень простъ. Кромѣ β-аминомасляной кислоты, в продуктахъ реакціи, несомнѣнно содержались и другія кислоты, такъ какъ растворъ и пары его имѣли резко кислую реакцію. Выходъ β-аминокислоты в действительности выше, но значительная часть ея осталась в сиропобразномъ маточномъ растворе мѣдной соли. Изслѣдование другихъ продуктовъ реакціи, среди которыхъ значительная часть оказалась легко растворимой в спиртѣ и эфирѣ, еще не закончено; кротоновой кислоты здѣсь едва ли можно ожидать въ большомъ количествѣ, такъ какъ по произведенному мною изслѣдованію мѣдная соль кротоновой кислоты, кристаллизующаяся въ мелкихъ голубовато-зеленыхъ кристалли-

ках, оказывается трудно растворимой даже в горячей воде. Из полученной мѣдной соли, аминокислота послѣ выдѣленія ея сероводородомъ была перекристаллизована изъ кипящаго спирта, при чемъ она быстро выдѣлилась въ видѣ мелкихъ кристалловъ.

Въ видѣ довольно крупныхъ, твердыхъ иголокъ она кристаллизуется изъ воды. Этиловый эфиръ выдѣлилъ ее изъ спиртоваго раствора въ видѣ бѣлаго порошка. Въ холодномъ алкогольѣ она очень мало растворима — легче въ кипящемъ; въ водѣ растворяется чрезвычайно легко: по Engel'ю (l. c.) 1 ч. аминокислоты требуетъ для своего растворенія 1 ч. воды. Полученная такимъ образомъ кислота, въ отличіе отъ α -аминомасляной кислоты, имѣла лишь очень слабый охлаждающій вкусъ; на лакмусъ она реагируетъ нейтрально; точка плавленія ея 179—180°. По Curtius'у (l. c.) и по Engel'ю (l. c.) β -аминомасляная кислота представляетъ бѣлую, чрезвычайно гигроскопическую кристаллическую массу, которая на воздухѣ расплывается въ нѣсколько минутъ; t° плавленія по Curtius'у = 156°. Такимъ образомъ Curtius и Engel' имѣли въ рукахъ, видимо, не вполне чистый препаратъ. Полученная нами β -аминомасляная кислота не содержитъ кристаллизационной воды.

LXXXIII. 1,5405 г. вещества, отжатого между фильтровальной бумагой, потеряли при 110° только 0,1749 г.

Хлоргидратъ β -аминомасляной кислоты, полученный смѣшеніемъ аминокислоты съ небольшимъ избыткомъ соляной кислоты и испареніемъ раствора, не закристаллизовался и при продолжительномъ стояніи въ вакуумъ-экспикаторѣ, оставшись въ видѣ густого сиропа.

Мѣдная соль β -аминомасляной кислоты



Эта соль приготовлена кипяченіемъ β -аминомасляной кислоты съ углекислой окисью мѣди. Она выдѣляется изъ раствора въ видѣ красныхъ, васильковаго цвѣта, мелкихъ косяхъ табличекъ, теряющихъ уже въ сухомъ воздухѣ въ теченіе нѣсколькихъ недѣль свои 2 частицы кристаллизационной воды, принимая при этомъ фиолетовый оттѣнокъ.

LXXIV. 1,2962 г. соли, свѣжевыкристаллизованной и отжатой между фильтровальной бумагой, потеряли при 110° 0,1544 г.

	Найдено	Вычислено для
	LXXIV	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O}$
H ₂ O	11,91%	11,85%

По Engel'ю (l. c.) мѣдная соль β -аминомасляной кислоты, выдѣляющаяся въ видѣ большихъ кристалловъ, содержитъ 4 частицы кристаллизационной воды (Найдено 18,6%, вычислено 21,2%).

Въ виду такого разногласія нами было произведено новое опредѣленіе содержанія кристаллизационной воды въ новомъ препаратѣ мѣдной соли.

LXXV. 2,1674 г. свѣжевыкристаллизованнаго и отжатого между фильтровальной бумагой вещества потеряли при 110° 0,3174 г. воды, что соответствуетъ 14,64%.

LXXVI. 31,0495 г. раствора, полученнаго послѣ 7-часоваго взбалтыванія съ избыткомъ мѣдной соли, дали 0,4761 г. остатка, высушеннаго при 110°.

LXXVII. После 24-часового взбалтывания из 32,7957 г. раствора получено 0,5007 г. остатка, высушенного при 110°.

	LXXVI	LXXVII
100 г. воды при 25° растворяют 1 г. соли растворяется вь	1,5572 г.	1,5539 г. вещества 64,2 г. 64,3 г. воды.

LXXVIII 0,1202 г. безводной соли дали при прокаливании 0,0354 г. CuO.

	Найдено	Вычислено для
	LXXVIII	C ₃ H ₁₄ N ₂ O ₄ Cu
Cu	23,54%	23,74%

Никкелевая соль β-аминомасляной кислоты



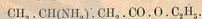
Соль эта получена кипячением углекислой закиси никкеля съ водным раствором β-аминомасляной кислоты. При этомъ никкелевая соль аминокислоты выпадаетъ въ видѣ мелкихъ, свѣдосиныхъ листочковъ, очень трудно растворимыхъ въ водѣ. Удаление избытка углекислой закиси никкеля изъ смѣси съ солью аминокислоты затруднено тѣмъ, что аминокислота вытѣсняется довольно легко слабой уксусной кислотой, такъ что осадокъ нельзя промыть этой кислотой. Въ виду этого при приготовлении никкелевой соли применялся избытокъ аминокислоты и углекислая закись никкеля въ порошокъ высыпалась небольшими порціями. Кристаллизационной воды соль эта не содержитъ.

LXXIX. 0,1044 г. соли, отжатой между фильтровальной бумагой, потеряли при 110° только 0,0012 г.

LXXX. 0,1032 г. высушенной при 110° соли, дали при повторномъ прокаливании и смачивании HNO₃ 0,0294 г. NiO.

	Найдено	Вычислено для
	LXXX	C ₃ H ₁₀ N ₂ O ₄ Ni
Ni	22,28%	22,32%

Этиловый эфиръ β-аминомасляной кислоты



Полученъ такъ же, какъ соответствующее соединение α-аминомасляной кислоты.

Эфиръ перегнался при 57,5—58,0° при 11 мм. давления (t° водяной бани 69°). Онъ представляеть совершенно безцвѣтную жидкость, легко растворяющуюся въ водѣ, спиртѣ, эфирѣ, бензолѣ и уксусно-этиловомъ эфирѣ. Запахъ сходенъ съ запахомъ этилового эфира α-аминомасляной кислоты, но нѣсколько ароматичнѣе его. Вкусъ—жгучій. Реакція воднаго раствора—рѣзко щелочная; самъ же эфиръ даетъ только маслянистое пятно на бумажкѣ, при чемъ цвѣтъ ея не измѣняется. Эфиръ даетъ: съ фосфорно-вольфрамовой кислотой—обильный бѣлый осадокъ,—при нагревании легко растворяющийся; по охлажденіи выдѣляются кристаллы. Съ сулемой—обильный бѣлый осадокъ, при нагревании легко растворяющийся. Съ азотнокислой закисью ртути черный осадокъ; при нагревании этотъ осадокъ становится сѣрымъ. Съ сѣрнокислой окисью мѣди—осадокъ гидрата закиси мѣди—при нагревании растворяющийся, при чемъ образуется темносиняя жидкость. Съ растворомъ азотнокислой окиси серебра—бѣлый осадокъ, чернящий при нагревании. При опредѣленіи азота по Kjeldahl'ю во второй (главной) фракціи перегона найдено:

LXXXI. 0,2587 г. эфира дали аммиака в количестве, соответствующем 0,0273 г. азота.

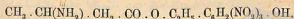
LXXXII. 0,3621 г. эфира дали аммиака в количестве, соответствующем 0,0379 г. азота.

Найдено		Вычислено для
LXXXI	LXXXII	$C_{11}H_{13}NO_2$:
N 10,55%	10,47%	10,70%

В той же фракции определены уд. вѣс и показатель преломления. $D_4^{17,6} = 0,96050$; $n_D^{17,6} = 1,4262$ ¹⁾. Молекулярное преломление, слѣд., = 35,01, по атомным рефракциям оно вычисляется = 35,09. Средняя дисперсия $n_F - n_C = 0,0078$.

Хлористая соль этилового эфира β-аминомасляной кислоты была при приготовлении эфира получена в виде густого, некристаллизующагося сиропа, легко растворимаго в водѣ и спиртѣ.

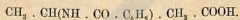
Пикратъ



представляет собою желтыя иглы, довольно легко растворимыя в водѣ.

Вещество плавится при 145—146°.

Бензоиль-β-аминомасляная кислота



Это соединеніе получено такимъ же образомъ, какъ и соответствующее ему производное α-аминомасляной кислоты. Выходъ 50% теории. Кристаллизуется в иглахъ или длинныхъ узкихъ пластинкахъ, трудно растворимыхъ в водѣ, не содержащихъ кристаллизационной воды.

¹⁾ Вь первой фракции $n_D^{17,6} = 1,4261$.

LXXXIII. 0,9517 г. вещества, отжатого между фильтровальной бумагой, потеряли при 110° только 0,0122 г.

LXXXIV. 0,3119 г. вещества дали при 22° и 749 мм. давления 19,6 см. азота.

Найдено		Вычислено для
LXXXIV	LXXXIV	$C_{11}H_{13}NO_2$
N 6,95%	6,95%	6,77%

Вещество плавится при 153—154°, по E. Fischer'у и G. Roeder'у (l. c.) вещество плавится при 155°.

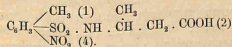
LXXXV. 69,3631 г. раствора, полученнаго послѣ 7-часового взбалтыванья съ избыткомъ вещества, дали 0,1706 г. остатка, высушеннаго при 110°.

LXXXVI. Послѣ 24-часового взбалтыванья изъ 73,6170 г. раствора получено 0,1812 г. остатка, высушеннаго при 110°.

LXXXV LXXXVI

100 г. воды при 25,0°
 растворять 0,2465 г. 0,2467 г. вещества
 1 г. вещества раство-
 рается въ 405,2 г. 405,3 г. воды.

4-нитротолуоль-2-сульфо-β-аминомасляная кислота



Получена такъ же какъ соответствующее соединеніе α-аминомасляной кислоты. Выходъ 77% теории. Кристаллизуется в листочкахъ, имѣющихъ сильно горькій вкусъ. Воздушносухое вещество кристаллизационной воды не содержать.

LXXXVII. 1,0698 g. вещества потеряли при 110° только 0,001 g.

Вещество плавится при 165—166°.

LXXXVIII. 0,3298 g. вещества дали 28,0 ссм. азота при 20° и 756 мм. давления.

Найдено	Вычислено для
LXXXVIII	C ₁₁ H ₁₄ N ₂ O ₈ S:
N 9,58%	9,29%

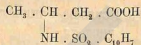
LXXXIX. 64,0810 g. раствора, полученного после 7-часового взбалтывания с избытком вещества, дали 0,0474 g. остатка, высушенного при 110°.

XC. После 24-часового взбалтывания из 59,0075 g. раствора получено 0,0451 g. остатка, высушенного при 110°.

LXXXIX XC

100 g. воды при 25,0° растворяют 0,0739 g. 0,0763 g. вещества 1 g. вещества растворяется в 1353,1 g. 1310,6 g. воды.

β-Нафталин-сульфо-β-аминомасляная кислота



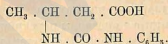
Получено так же, как и соответствующее α-соединение. Выход = 74% теории. Вещество кристаллизуется в иголки, трудно растворимых в воде, имеющих горький вкус и плавящихся при 163°. Воздушносухое вещество кристаллизационной воды не содержит.

XCI. 1,4174 g. воздушносухого вещества потеряли при 110° только 0,0032 g.

XСII. 0,5002 g. вещества дали при 21° и 741 мм. давления 21,3 ссм. азота.

Найдено	Вычислено для
XСII	C ₁₁ H ₁₄ N ₂ O ₈ S:
N 4,68%	4,78%

αβ-Фенил-β-уреидомасляная кислота



Это соединение получено из β-аминомасляной кислоты по способу, предложенному Рааг¹⁾ и М²⁾ для синтеза аналогичных производных аминокислот. Выход 90,5% теоретического. Это вещество довольно легко растворяется в воде и кристаллизуется из горячего водного раствора в иголках, плавящихся при 143°, t° плавления не изменилась и после двукратной перекристаллизации; по E. Fischer¹⁾ и G. Roeder²⁾ вещество плавится около 148°. Кристаллизационной воды вещество не содержит.

XСIII. 0,0192 g. вещества, отжатого между фильтровальной бумагой, потеряли при 110° только 0,0005 g.

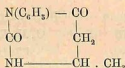
XСIV. 0,2497 g. вещества дали 28,9 ссм. азота при 21° и 747 мм. давления.

Найдено	Вычислено для
XСIV	C ₁₁ H ₁₄ N ₂ O ₈ :
N 12,84%	12,64%

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 27,974.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 34,3755.

1-Фениль-4-метиль-гидроурациль

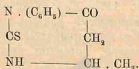


0,55 г. *ab*-фениль-β-уреудомасляной кислоты растворены в 40 г. соляной кислоты уд. в. 1,12; раствор выпарен до начала кристаллизации. Отфильтрованные кристаллы перекристаллизованы из горячей воды. Вещество кристаллизуется в листочках, плавящихся при 183—184°.

XCV. 0,1831 г. вещества дали при 22° и 748 мм. давления 22,5 ссм. азота.

	Найдено	Вычислено для
	XCV	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$:
N	13,58%	13,75%.

1-Фениль-4-метиль-2-тиогидроурациль



Получен таким же образом, как *c*-этиль-7-фениль-μ-тиогидантоний α-аминомасляной кислоты. Вещество перекристаллизовано из горячего спирта; при этом сначала выпало из раствора небольшое количество игольчатых кристаллов, плавящихся при 216—217°; эти кристаллы не были подвергнуты дальнейшему исследованию. 1-фениль-4-метиль-2-тиогидроурациль кристаллизуется в листочках, плавящихся при

143,5—144,5°, нерастворимых в воде и этиловом эфире, растворимых в теплом этиловом спирте.

XCVI. 0,0634 г. вещества дали при 22° и 749 мм. 7,3 ссм. азота.

	Найдено	Вычислено для
	XCVI	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2\text{S}$:
N	12,74%	12,75%.

Заключение.

Сравнивая свойства исследованных нами аминокислот и их производных, мы здесь укажем, что, имея в виду тождество свойств как оптически дѣятельных антиподов α -аминомасляной кислоты между собой, так и их соответствующих друг другу производных между собой, — мы в большинстве случаев ограничивались изучением свойств лишь одного антипода каждого из производных. Из приведенной таблицы видно, что из свободных аминокислот наибольшей растворимостью в водѣ обладает γ - β -аминомасляная кислота (1:1), загѣм слѣдуют d - α и r - α -кислоты, растворимость которых равняется 1:4,23 и 1:4,6. Из мѣдных солей трех описанных кислот наибольшей растворимостью отличается также соль r - β -кислоты (1:64), за ней слѣдует соль d -и l - α -кислоты (1:591 resp. 1:585); наименьшей растворимостью обладает мѣдная соль r - α -кислоты (1:2717 resp. 1:2817). Весьма неодинаковая растворимость мѣдных солей α -и β -аминомасляных кислот могла бы быть применена для раздѣленія этих кислот друг от друга. Из сказаннаго видно, что растворимость как свободных кислот, так и их мѣдных солей уменьшается въ одинакой послѣдова-

тельности. Изъ бензоиловых производных трех описанных кислот наибольшей растворимостью въ водѣ обладает соединеніе d - α -кислоты (1:97); r -бензоиль- α -кислота растворяется труднѣе (1:195 resp. 1:194), труднѣе же всѣх трех растворяется r - β -соединеніе (1:405). Растворимость нитрогдоудовых соединеній уменьшается какъ разъ противоположно растворимости свободных кислот resp. их мѣдных солей: соединеніе r - α -кислоты растворяется 1:687 resp. 1:716, соединенія d - α и r - β -кислоты растворяются въ пропорціяхъ 1:1256 и 1:1310. Изъ β -нафталин-сульфопроизводных соединеніе d - α -кислоты растворяется приблизительно въ 3,5 раза легче, чѣм производное рацемической α -кислоты. Растворимость нафталинсульфо- r - β -аминомасляной кислоты нами, за недостаткомъ матеріала, къ сожалѣнію, не могла быть опредѣлена. Выходъ никелевых солей былъ также на столько незначителенъ, что намъ удалось установить растворимость лишь соли r - α -аминокислоты.

Точки плавленія описанных аминокислот понижаются противоположно ихъ сравнительной растворимости: r - β -кислота плавится при 179—180°, d - α -кислота при 303°, r - α -кислота при 307°. Сопоставляя точки плавленія и растворимость производных рацемической и оптически дѣятельных α -аминомасляных кислот, находимъ, что t° плавленія послѣднихъ въ большинстве случаевъ ниже t° плавленія первыхъ, и что первыя растворяются въ водѣ труднѣе послѣднихъ.

При кристаллизациі производных рацемической и оптически дѣятельных α -аминомасляных кислотъ мы сдѣлали наблюденіе, что послѣднія вообще выдѣляются въ болѣе крупныхъ кристаллахъ, хотя кристаллизуются труднѣе.

Изъ таблицы, приведенной на стр. 36, видно, что удѣльное вращение растворовъ какъ свободной оптически дѣятельной α -аминоасляной кислоты, такъ и ея хлористой соли не постоянно, но увеличивается съ повышеніемъ концентрации. Прибавленіе ѣдкаго натра или соляной кислоты къ водному раствору α -аминоасляной кислоты вызываетъ весьма значительное повышение удѣльнаго вращенія. Хлористая соль аминокислоты въ водномъ растворѣ гидролитически диссоциирована, и прибавленіе избытка соляной кислоты, уменьшая диссоціацію, вызываетъ новое повышение удѣльнаго вращенія. Молекулярное вращеніе для натровой и хлористой солей α -аминоасляной кислоты и въ особенности для ея бензойнаго производнаго оказывается значительно выше, чѣмъ для самой аминокислоты.

Этиловыя эфиры изслѣдованныхъ нами трехъ аминокислотъ имѣютъ почти одинаковыя точки кипѣнія: эфиръ γ -кислоты кипитъ при 58,5—59,5° подъ давленіемъ 9,5 мм; эфиръ α -кислоты при 57,5—58,0° (11 мм. давленія), эфиръ же β -кислоты подъ давленіемъ 10 мм. кипитъ при 57,0—58,0°.

Уд. вѣса въсѣхъ 3 изслѣдованныхъ нами аминокислотъ оказались почти одинаковыми, равнымъ образомъ и разниця между ихъ показателями преломленія была очень невелика. Молекулярное преломленіе эфировъ совпадало съ вычисленной величиной и не представляло никакого инкремента. Этиловыя эфиры аминокислотъ, содержащія амидную группу, уже не связанную карбоксильной группой, имѣютъ характеръ сильныхъ органическихъ щелочей.

	Т° плавленія.			Растворимость.			л
	γ -з	d -з	α -з	γ -з	d -з	α -з	
	α -з	β -з	γ -з	1 ч. вещества раствор. при 25,0° вѣ.			
Аминокислота.	307°	303°	170—180°	4,6	4,23		1
Мѣдная соль				2817 г. 2717	591 г. 585		64
Бензол. осажденіе	141—142°	110—111°	158—154°	194 г. 195	97		405
Нитрогуако-сульфо-с.	149—150°	157°	165—169°	716 г. 687	1907 г. 1256	1353 г. 1310	
Нафталин-сульфо-с.	153—154°	116°	163°	3003 г. 3021	845 г. 834		
Урекоксислота.	170°	145—146°	143°				
Ея ангидридъ.	126—127°	125—126°	183—184°				
Сосудн. съ фосф. горч. м.	190°	190—191°	143,5—144,5°				
Этилов. эфиръ.	Т° кипѣнія.						
	58,5—59,5°	57—58°	57,5—58,0°				
	(9,5 мм.)	(10 мм.)	(11 мм.)				

л у о в ч х л з с ѣ р

Положенія.

1. Амидированіе α -броммасляной кислоты на холоду удобнѣе, чѣмъ при высокой t° .
2. β -аминомасляная кислота негигроскопична и кристаллизуется въ твердыхъ иглахъ.
3. Хлористыя соли какъ свободной β -аминомасляной кислоты, такъ и ея этиловаго эфира, не кристаллизуются.
4. Производныя оптически дѣятельной α -аминомасляной кислоты кристаллизуются труднѣе производныхъ рацемической кислоты, но выдѣляются въ лучше образованныхъ кристаллахъ.
5. Удѣльное вращеніе растворовъ оптически дѣятельной α -аминомасляной кислоты повышается съ увеличеніемъ концентрации.
6. При наличности въ смѣси r - α , r - β -, и оптически дѣятельныхъ α -аминомасляныхъ кислотъ, отдѣленіе ихъ другъ отъ друга въ видѣ этиловыхъ эфировъ невозможно.
7. Крайне желательно дать возможность приобрести химическія вещества болѣе широкимъ слоямъ населенія.

№ 2472 1-го Харьк. Мед. Института

Харк. Мед. Институт
НАУКОВА БІБЛІОТЕКА