

№ 384

10 1/2

Копия
41

О — АМИНОМАСЛЯНОЙ

1947

547:615.2

и обь и — и т — и —

10-61

АМИНОИЗОМАСЛЯНЫХ КИСЛОТАХ.

7-го Авг 1947

ДИССЕРТАЦИЯ НА СТЕПЕНЬ МАГИСТРА ФАРМАЦИИ

Н. П. ШИНКОВА.

1947

№ 600

Уч. аго

Лит.	НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА 1-го Харьк. Мед. Института
------	--

МОСКВА.

Типо-литография Русского Вещнозавода печатного и полиграф. дела,
ул. 1-я, Москва, М-10, тел. 200.

1945.

Уч. аго

1950

Перечет-80

1950 год - 7

По приказанию декана факультета ИМПЕРАТОРСКОГО
Московского Университета, достигавшей 8-го мая 1950 года,
считать действительной.

Данко И. Назар.

640/10

7-1008 1950

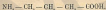
При продолжении моей работы по наследованию
интересов в медицинской химической лабора-
тории Императорского Московского Универси-
тета, мне пришлось проводить исследования γ -ами-
ноуксусной, α - и β -аминоуксусных кислот. Ра-
боты мои проводились под непосредственным ру-
ководством профессора В. С. Гузевича.

Отсюда приятным долгом для себя вырази-
ваю глубокую благодарность высокоуважаемому про-
фессору Владимиру Сергеевичу Гузевичу за его
постоянное руководство и помощь словом и де-
лом, а также доктору Роберту Вильгельму Край-
бергу за его содействие.

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ
НАУКИ И ТЕХНИКИ

177 609 - 5

γ-Аминоасляная кислота



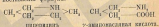
Кислота эта впервые получена С. Schottla (1862)¹⁾ прибавлением ко влажной диметиловой азотной кислоте к хорошо охлажденному пикрилуретину и влажной или пикрилово-азотной кислоте. При внимательной отгонке воды выделяется маслянистый слой кислоты, а остаток является эфиром азотом. Этот остаток полученная кислота содержит кристаллы этило-уранилового эфира; при нагревании до 100° с содовой кислотой из остатков трубок эфиры азота распадаются на углекислоту, этил или хлористый азот и образуется солимо-кислота соли пикрилово-азотной кислоты. Для получения чистой хлоридо-уранилового соли соответствующий раствор был выпарен до-суха, растворен в небольшом количестве воды и осаждался этанолом и хлорной платиной. После разложения хлоридо-уранилового эфира и выпаривания раствора на водной бане выделяется твердая масса хлоридо-уранилового соли пикрилово-азотной кислоты.

γ-Аминоасляная кислота была впервые приготовлена S. Gabriel (1882)²⁾ из γ-бромбутиронитрида и фталнитрида. Сильно концентрированная азотная кислота использовалась в течение $\frac{1}{2}$ — 1 часа на масляной бане при 150°; по окончании реакции

¹⁾ Ber. der deutsch. chem. Gesell. XVI, 543.
²⁾ Ber. der deutsch. chem. Gesell. XXII, 3138.

бромистый калий был превращен горячей водой, а оставшаяся масса перекристаллизована из эфира. Получились прозрачные ромбические кристаллы γ -пиперазинфталата ($C_8H_{10}O_4 : N_2 \cdot (C_8H_5O_2)$), который под влиянием нагревания с соляною кислотою расщепляется на γ -аминокапроную и фталевую кислоты. По удалении одномерного образовавшегося аммиака (кальцием с баритовою водою) из хлористой свин действием окиси серебра были получены γ -аминокапроновая кислота. Для отщепления аминокислоты была растворена в малом количестве воды, раствор разведен избытком древесного спирта и осаждал эфиром; при этом вышла серовато-белые кристаллы γ -аминокапроновой кислоты.

Впоследствии S. Gabriel¹⁾ для описанного выше способа принимать γ -хлорбутиронитрил, так как выход этого соединения из триэтилэксхлорбромидов и значительное количество аммиака, выходящее из γ -бромбутиронитрила при взаимодействии с азидистого калия. γ -Пиперазинфталат, полученный нагреванием γ -хлорбутиронитрила с фталидхлоридом, был разложен гидратацией с серною кислотою. По удалении серной кислоты углекислым баритом, была получена γ -аминокапроновая кислота, которая очищена осаждением эфиром от раствора из древесного спирта. Выход 48%, теоретического, если считать за γ -пиперазинфталат. Полученная γ -аминокапроновая кислота оказалась тождественною с амидиновою кислотой, полученной Schotten²⁾ из пиперазина, что и видно из соответствия формулы:



¹⁾ Ber. der deutsch. chem. Gesell. XXIII, 1776.

γ -Аминокапроновая кислота была получена также W. Aschan³⁾ из β -фталонитрилэтилового эфира $[C_8H_9O_2 : N \cdot CH_2 - CH_2 - CH(CO_2C_2H_5)_2]$, который был претворен в этиловый бромфталид при помощи пиперидинового эфира.

8 г. β -фталонитрилэтилового эфира и 40 г. соляной кислоты (д. в. 1,13) нагревались в течение 2 часов в амальгамной трубке при 170°; по истечении трубка вымылась хлоратом, углекислотою, из осадка выходящая фталевая кислота, а из раствора хлориды γ -аминокапроновой кислоты. Фильтрат был выпарен и освобожден от соляной кислоты по способу, указанному Gabriel⁴⁾.

Tafel и Stett⁵⁾ получили γ -аминокапроновую кислоту из пиперазина. При кипячении этого соединения со щелочью, или соляною кислотою происходит расщепление кольца пиперазина и образуется γ -аминокапроновая кислота. Продолжительным кипячением с соляною кислотою при последующем выпаривании из водной бани получается желтое масло, состоящее главным образом из хлористо-водородной соли γ -аминокапроновой кислоты; после обработки этой соли окислом серебра и по удалении серебра бромированием получается свободная γ -аминокапроновая кислота. Лучше всего расщепление пиперазина с пиперидином борн; на 1 часть пиперазина берется $2\frac{1}{2}$ части кристаллического эфира бора, 10 частей воды и кипятится в течение 2 часов. По удалении бора фильтрат ступается амальгамацией, и весь выкристаллизовывается аминокислота, которая может быть очищена осаждением на водный раствор абсолютного этилового спирта, который из избытка.

¹⁾ Ber. der deutsch. chem. Gesell. XXIV, 2449.

²⁾ Ber. der deutsch. chem. Gesell. XXII, 1376.

³⁾ Ber. der deutsch. chem. Gesell. XXXIII, 2230.

Для своей работы я приготовила γ -аминомасляную кислоту по способу, предложенному S. Gabriel'ем¹⁾: 80 г. шлангового калия растворяю в 125 г. кипящей воде, к прозрачному раствору прибавляю 500 см³. горячего 36% азотки, при этом выдвигается осадок, который при взбалтывании опять растворяется. К прозрачному раствору прибавляю 200 г. триэтилхлорброма $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}$ и промешиваю в течение полутора часа на водяной бане с восходящим холодильником. За ночь из раствора выпадает обильный осадок бромистого калия, который отсасываю, а из фильтрата отгоняю спирт и поступаю к реакции триэтилхлорброма, насколько это оказалось возможным на водяной бане. Содержимое колбы разлить в колбу, при чем на дне выдвигается маслянистый слой, который отделил, разлив эфиром в эфирный раствор и высушил хлористым кальцием. После отгонки эфира извлеченная жидкость, состоявшая главным образом из γ -хлорбутаннитрила



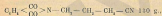
была несколько раз профильтрована, и собрана фракция, перегоняемая между 192—200°. Точка кипения γ -хлорбутаннитрила 192—197°²⁾. Выход 70 г., что соответствует 61% теоретического выхода.

68 г. γ -хлорбутаннитрила и 122 г. сухого фталидицида, тщательно смешанные, нагреваю в течение одного часа на металлической бане при 160—180°. Получилась серая спонжистая масса, которую растворяю в переноске и несколько раз извлекаю горячей водой для удаления хлористого ка-

¹⁾ Ber. der deutsch. chem. Gesell. XXII, 1370.

²⁾ Ber. der deutsch. chem. Gesell. XXII, 1372.

лия и перереагированного фталидицида. Выход γ -аминопропиофталонитрила



или 92% теоретического.

Из 65 г. γ -аминопропиофталонитрила прибавляю 65 г. кубичной этирной кислоты и нагреваю на водяной бане до получения прозрачного раствора (в течение 10 минут), затем разливаю этот раствор 130 г. воды и кипятить в течение трех часов на парафиновой бане с восходящим холодильником. Из прозрачной жидкости при кипячении выдвигается бурое масло, которое затвердевает на воздухе на растворе, в просе этого масла выпадает фталевая кислота. На другой день отсасываю осадок фталевой кислоты, фильтрат кипятить с избыточным количеством углекислого барита и нагреваю в течение нескольких часов на водяной бане до прекращения запаха аммиака. Жидкость отсасываю от сернистого и углекислого барита и выпариваю на водяной бане до сероводородной концентрации. Из полученному концентрированному раствору γ -аминомасляной кислоты прибавляю большой избыток абсолютного спирта, при чем выдвигается сызкообразное примесительное кристаллы γ -аминомасляной кислоты. Выход составил 13 г.; прибавляю к эфиру в спиртовому раствору получаю еще 3 г. γ -аминомасляной кислоты. Полученные 16 г. γ -аминомасляной кислоты составляют 25% теоретического выхода, если считать за триэтилхлорбромид.

Ко второй порции γ -аминопропиофталонитрила (65 г.) прибавляю четвертое количество по весу сызкой кислоты 10 г. и, 1,19 г. промешиваю в течение шести часов с восходящим холодильником. После стояния в течение ночи отсасываю от фталевой ка-

следи, выпарить до удаления избытка серной кислоты и полученный раствор хлористрата γ -аминооксиаленой кислоты выгравировать с избытком газата окиса синими разложив, тогда фильтрат давать осадить с избыточным окисом серебра. Хлориды синих отосали и извлечь повторно горячей водой, а фильтрат обработать сероводородом для удаления синих. Фильтрат от сероводорода синих вываривать на водяной бане до консистенции густого сиропа и осадки многократным объемом абсолютного алкоголя; этикетку высушить 17 г. γ -аминооксиаленой кислоты и еще 3 г. при прибавлении эфира в спиртовой раствор. Общий выход составляет 31%, теоретическая, если считать на триэтилэтилохлоридом.

γ -Аминооксиаленой кислота, получаемая из первого и во втором случаи, кристаллизовалась из воды совершенно бесцветная прозрачная кристаллы, чрезвычайно легко растворимых в воде, очень трудно в 96%, алкоголя и совершенно нерастворимых в эфире. Вкус γ -аминооксиаленой кислоты слабый, сначала несколько охладительный, мягкий слегка приторный; по E. Fischer'у ⁵⁾ γ -аминооксиаленой кислота выводит вкус неприятный.

I. При определении N по Dumas 0,1870 г. вещества дало 22,3 с. см. N при 19°C и 758 м. м. давления

C, H, NO	Вычислено N	13,62%
	Найдено	13,56%

γ -Аминооксиаленой кислота плавится при 186°. По Gabriel'ю ⁶⁾ и Aschauer'у ⁷⁾ 183-184°; Tafel

⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesell. XXXV. 2065.
⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesell. XXII. 2247.
⁷⁾ Ibidem. XXIV. 2451.

и Stern ¹⁾ дают 1° плавления 186°, а для кислоты, осажденной повторно из водного раствора диэтрил пиперазинного количества абсолютного алкоголя, 1° плавления с распадом 202°. На амальгамную трубку γ -аминооксиаленой кислоты растворяется нейтрально. Раствор аммиачным прибавительно на 40°, раствор фалого казеи не плавится целочинных карбон при плавлении.

Пирролидонъ



Содержание его получено впервые Gabriel'ом ²⁾ при выгравировании γ -аминооксиаленой кислоты до 200°, амь же выделено и строение этого соединения.

Tafel и Stern ³⁾ получили пирролидонъ путем электролитического восстановления сульфимеда.

Мягко пирролидонъ был получен при перегонке γ -аминооксиаленой кислоты во фракционной колбонъ на голых омы. Вышел перегонкался отделившаяся вода, а потом при 1° 248° перохладил пирролидонъ, который был несколько раз префракционирован. Маслянистая жидкость слегка желтоватого цвета, запах альдегидно аммиачный, запах пирролидона; при выгравировании пирролидонъ выдает запах аммиака; при охлаждении жидкость застывает кристаллическая.

II. При определении N по Dumas 0,2350 г. вещества дало 34,9 с. см. N при 17° и 750 м. м. давления

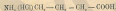
C, H, NO	Вычислено N	16,50%
	Найдено	16,38%

¹⁾ Ber. der deutsch. chem. Gesell. XXXIII. 2236.
²⁾ Ber. der deutsch. chem. Gesell. XXII. 2247.
³⁾ Ber. der deutsch. chem. Gesell. XXXIII. 2235.

Температура кипения пирролизона 248°, по Gabriel'ю (l.c.) пирролизон кипит при 25—28°, кипит при 245°. По Tafel'ю и Stern'ю (l.c.)¹⁾ плавления пирролизона лежат при 24,65°, а ²⁾ кипения 250,5° при 742 мм.т.; т. к. при 20°—1,120, при 25°—1,116, при 30—1,110, при 40°—1,097 по отношению к воде при 4°. По указаниям Gabriel'я, Tafel'я и Stern'я пирролизон легко растворим в воде, спиртах, эфире, хлороформе, бензоле, углеродном эфире, сероуглероде; очень трудно растворима в горячем петролейном эфире. При стоянии на воздухе претворяется в воду и дает газы C, H, NO, H, O. Точка плавления газы пирролизона по Gabriel'ю 35°, по Tafel'ю и Stern'ю 29,7—29,9°. При нагревании на водяной бане газы пирролизона терять воду. По своему элементарному составу газы пирролизона следовательно тождественны с γ -аминомасляной кислотой. Водный раствор пирролизона реагирует нейтрально на лакмус. На холоду не реагирует ни с серною кислотой, ни с хлорною азотною солью, но при нагревании несколько обезбавивается. Водный раствор пирролизона дает историю аллювиона реакции. Сх. окисля с серебром дает осадок в виде беловатых кристаллических иголок, формула (C, H, NO), Ag, H, O. Концентрированные растворы из соевой кислоты с хлорною платиною и хлорным азотом дают терно кристаллизующиеся двойные соли; с бромом получается—бромпирролизон C, H, NO Br, точка плавления 95°. При взаимодействии с двойною количеством азотистой ангидрида пирролизон дает азотопирролизон C, H, NO₂, масло, кипит при 231° при 737 мм.т. давлением. При продолжительном кипячении с баритовою водою пирролизон переходит обратно в γ -аминомасляную кислоту.

В отличие от γ -аминомасляной кислоты, пирролизон по исключению Schotten'ом³⁾ называется сложением азотистого, дисульфидного глауконообразного из центра сложного ядра.

Хлористоводородная соль γ -аминомасляной кислоты



Соль эта получена Schotten'ом³⁾ при приготовлении γ -аминомасляной кислоты (пирролизонной кислоты) из пиридоуретана. Хлористоводородная соль пирролизонной кислоты по Schotten'у гигроскопична, легко растворяется в воде и спирте. Концентрированные растворы с хлорною платиною дают двойную соль, кристаллизующуюся из большого количества этанола, формула (C, H, NO, HCl), Pt Cl₄.

Хлористоводородная соль γ -аминомасляной кислоты, полученная Tafel'ем и Stern'ом²⁾ при сложении молекулярных количеств γ -аминомасляной кислоты с 10⁴, растворяется хлорного водорода на спирте, кристаллизуется из воды, вытравливаясь петролейным растворителем.

Много было приготовлена хлористоводородная соль растворенная γ -аминомасляной кислоты из чистой сухой соевой кислоты. Растворы я вываривал до густоты сиропа и поставил на охлаждение над серною кислотой и вблизи кальция.

Через несколько дней вышло данным прозрачные кристаллы, которые были отосланы от желтого раствора, промывки спиртом, высушены во-

¹⁾ Ber. der deutsch. Chem. Gesell. XXII, 1773.

²⁾ Ber. der deutsch. Chem. Gesell. XVI, 644.

³⁾ Ber. der deutsch. Chem. Gesell. XXXIII, 2261.

жду листами пропускной бумаги и раствору из корешков; при этом оказалось, что соль эта кристаллизуется из воды по содержанию.

III. 0,7186 г. хлористоводородной соли γ -аминомасляной кислоты, высушенной между листами пропускной бумаги, при 105° потеряла 0,0002 г.

IV. При определении хлора 0,3306 г. соли дало 0,3384 Ag Cl

$C_4H_{10}NO_2$ Cl	Вычислено Cl	. . . 25,40%
Найзано	"	. . . 25,30%

Кристаллы хлористоводородной соли γ -аминомасляной кислоты чрезвычайно легко растворяются в воде, хотя из воздуха влаги не поглощают, так как из тонкой струйки на воздухе из открытой посуды не вымывается избыток соли. Водный раствор сильно-кислой реакции осаждается спиртом.

Соли γ -аминомасляной кислоты с металлами и осеваниями.

По своему отношению к металлам и осеваниям γ -аминомасляная кислота резко отличается от других аминокислотных кислот. Так, например, γ -аминомасляная кислота вовсе не дает медной соли. Крѣпкой водной раствору γ -аминомасляной кислоты совершенно не реагирует при кипячении уксусной кислоты и/или. Я попытался также получить и/или соль, обыкновенно реакцию, и/или из воды, что, может быть, и/или соль γ -аминомасляной кислоты взаимодействует даже из кипящей воды. 0,5 г. γ -аминомасляной кислоты растворить из 5 с. см. кипяченого раствора б/или натрия; из полученному раствору прибавил 1,2 г. чистого кристаллического и/или купороса, растворенного из небольшим количеством воды. Выходит кристаллы,

кристаллы, с/или осевания, который через сутки собрать из фильтра, тщательно промыть водой и высушить. При нагревании этого осевания по способу Lassens'a азота по и/или, а при дальнейшем нагревании осевания этого осевания состоит из осевания с/или осевания и/или $Cu(OH)_2 \cdot CuSO_4$. Крѣпкой водной раствору γ -аминомасляной кислоты с/или раствору уксусной кислоты и/или осевания не дает и и/или жидкости по и/или.

Высушенной солью γ -аминомасляной кислоты при кипячении только что описанным способом получить также не удалось.

При кипячении водного раствора γ -аминомасляной кислоты с/или уксусной кислоты и/или реакция не происходит, и и/или соли γ -аминомасляной кислоты не образуются.

Серебряная соль γ -аминомасляной кислоты



Соль эта была получена Tafel'ем и Stejn'ем¹⁾ растворением этикетки соли серебра из концентрированного раствору γ -аминомасляной кислоты. Раствору б/или префильтровать, прибавить алкоголь до появления муты и осевания из кипячением и/или. Выпадает с/или-б/или кристаллы серебряной соли γ -аминомасляной кислоты, не содержащие кристаллической воды. С/или-б/или соль растворяется из воды б/или, разложение, но после с/или в течение и/или дней (из тонкой осевания) с/или может быть темп/или реакция. Водный раствору соли и/или целую реакцию.

¹⁾ Ber. der Deutsch. Chem. Gesell. XXXII, 2222.

Ввиду того, что γ -аминомасляная кислота по доту мидной, никелевой и хромовой солей, представляется необходимыми проводить укаание Tafel'а и Stopp'а кислотные сорбированной соли γ -аминомасляной кислоты. Действительно, по аммоний-саликовому способу удалось получить сорбированную соль, которая при осаждении абсолютным этанолом выпала из водн. блещущих кристаллов, но содержащих кристаллизационной воды.

V. 0,2784 г. соли, высушенной между листами пружинной бумаги, при 105° в вѣст. не изменилась.

VI. При опраделении N по Dumas 0,2722 г. вещества дали 16,4 с. ст. N при 20° и 745 н. м. давления

$C_4H_9NO_2$, Ag.	Вычислено N	6,68%
	Найдено	6,42%

Дальше можно было бы было опять получить сорбированную соль γ -аминомасляной кислоты. Со этой целью 2 г. γ -аминомасляной кислоты растворили в молекулярном количестве нормального раствора йодного натрия, выпарили до густоты сиропа и осалили спиртом. Осадок отделили, промыли спиртом, растворили в небольшом количестве воды и опять осалили спиртом. Промытый спиртом осадок высушили при 110°.

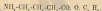
VII. 0,2584 г. вещества после превращения и обработки спиртом кислотом со вследующим прокаливанием дали 0,2014 г. Na_2SO_4 .

VIII. 0,1714 г. вещества после аммонийной обработки дали 0,1360 г. Na_2SO_4 .

$C_4H_9NO_2$, Na.	Вычислено Na	18,42%
VII. Найдено		12,89%
VIII. "		12,86%

Полученной соли γ -аминомасляной кислоты опять удалось получить не удалось.

Этиловый эфир γ -аминомасляной кислоты



Эфир этот удалось получить в чистом виде E. Fischer'у не удалось ¹⁾. При пропускании сухого хлористого водорода в кипящую и в избытке количество алкоголя γ -аминомасляную кислоту, последняя быстро перешла в раствор. Из образующегося хлористого эфира были выделены обильные пузырь свободный эфир, который подвергнуть перегонке под давлением 12 н. м. Чистота перегонки при 133°, но чистого этилового эфира было получено впролом.

Однако эфир удалось получить, если перегонить его при достаточно низком давлении, как это показывается слѣдующей опыт, произведенный мною при руководств. уважаемого E. Fischer'ом ²⁾ и это только поэтому, что перегонка произошла при 1,2 н. м. давления, 10 г. γ -аминомасляной кислоты и сдѣлали со 100 г. спирта крепости 99,8°, и в эфире пропустить без охлаждения тонк. сухого хлористого водорода до полного насыщения. Хлористоводородный раствор прокаливать в течение 1 часа на водной бане с аммонийным гидросульфидом и выпарить в вакуум при температурѣ около 40°, пока не останется полупроставившаяся масса. Полученную массу опять растворили в абсолютном спирте, испарить сухим хлористым водородом, прокаливать в течение 1 часа на водной бане и выпарить в вакуум

0,2014 N-18600

¹⁾ Ber. der deutsch. chem. Gesell. XXXIV. 444.
²⁾ Ber. der deutsch. chem. Gesell. XXXIV. 434.

растворен в этаноле и осажена эфиром; при этом имелись бесцветные кристаллы. Хотя анализ и показал, что соединение это хлориды этилового эфира γ -аминомасляной кислоты, однако точно установить температуру плавления не удалось и весы многократной кристаллизацией. Вещество плавилось между 65° и 72° .

Мало хлористая соль этого же эфира γ -аминомасляной кислоты получена при пропускании сухого хлористого водорода в эфирный раствор этилового эфира γ -аминомасляной кислоты; при этом выдвинулось масло, которое за ночь закристаллизовалось в виде белых таблечек, не содержащих кристаллизационной воды.

XI. 0,7318 г. вещества, промывая эфиром и высушенного между листами пропускной бумаги, при стоянии над серным кислотом и фильтр через порцелин на весах 0,0006 г.

XII. При сжигании N по Dumas 0,2290 г. вещества дали 16,45 с. см. N при 18° и 761 мм. давления.

$C_8H_{14}NO_2Cl$. Вычислено N . . . 8,32%,
Найдено " " . . . 8,24%,

Вещество легко растворяется в воде, а в присутствии воды можно поглощать азот из воздуха. Определение температуры плавления дало следующие результаты: 1) 65° , 2) 64° , 3) 66° , 4) 63° .

Пирролидин этилового эфира γ -аминомасляной кислоты.

При подкислении водного раствора этилового эфира γ -аминомасляной кислоты водным раствором пирролидинной кислоты осадка не получалось. При стоянии раствора выдвинулось желтое масло,

не окристаллизовывается и при продолжительном стоянии на холоду и при подкислении кислотой. Из раствора, полученного соединением в горячей воде, при охлаждении снова выдвинулось масло. При испарении спиртного раствора и при осажении его эфиром также не удалось получить кристаллического соединения.

Бензоил- γ -аминомасляная кислота



Соединение это приготовлено по способу, предложенному E. Fischer'ом¹⁾ для получения соответствующего соединения α -аминомасляной кислоты.

Из 3 г. γ -аминомасляной кислоты, растворенной в 30 г. воды, прибавили 22 г. двууглекислого натрия и небольшое количество при постоянном выбалтывании в течение 2 часов 18 г. хлористого бензоила, а через полчаса 3 с. см. 23%, раствора того же натрия. Выпавший осадок бензоилбензоата натрия и хлористого натрия отосады, а жидкость подкислила соляною кислотом до реакции на конго. Выделился обильный осадок, который собрали на воронке и смеси промываю водою для удаления солевой кислоты; полученная густообразная масса состояла из бензойной кислоты и бензоил- γ -аминомасляной кислоты. После изсушивания этой смеси, многократным выпариванием с петролейным эфиром, без удаления бензойной кислоты, а из остатка получалось густое желтое масло, которое растворялось в небольшом количестве спирта и еще несколько раз обрабатывал петролейным эфиром. После полного удаления спирта масло было смеси желтоватую окраску и испускало через воронку, при

¹⁾ Ber. der deutsch. Chem. Gesell. XXX, 1886.

β -нафталинсульфо- γ -аминомасляная кислота



Соединение это приготовляют по способу, предложенному E. Fischer'ом и Bergell'ем¹⁾ для получения соответствующего соединения α -аминомасляной кислоты.

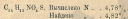
9,41 г. β -нафталинсульфохлорида растворяют в избыточной количестве эфира и к этому раствору прибавляют 2 г. γ -аминомасляной кислоты, растворенной в 19,4 с. ст. нормального раствора йодного натрия. Полученную смесь выдерживают в течение 1 1/2 часа, затем прибавляют еще 19,4 с. ст. нормального раствора йодного натрия и смесь выдерживают в течение 1 1/2 часа. Таким образом было прибавлено 77,6 с. ст. нормального раствора йодного натрия, и жидкость выдерживалась в течение 6 часов. После этого эфирный слой отделяют, а водный разлагают раствором кислотного до реакции на конго и остаток на печь.

На следующий день кристаллический осадок собирают, промывают водой и высушивают, выход 96%, теоретического выхода, а именно 5,5 г. Полученное соединение, после многократной кристаллизации из воды, получается в виде мелкокристаллического, не содержащего воды.

XVIII. 1,7480 г. вещества, отжатого между листами пропускной бумаги, при 110° потеряло из воды 0,0004 г.

XIX. При определении N по Dumas 0,4500 г. вещества дало 19,5 с. ст. N при 22° и 754 мм давления.

¹⁾ Ber. der deutsch. Chem. Gesell. XXXV. 3172



Температура плавления 126°. Легко растворяется в спирте, труднее в эфире и очень трудно в горячей воде.

Далее была определена растворимость в воде при 25,0—25,1°.

XX. После выдерживания в течение 7 часов 64,167 г. водного раствора дало 0,0114 г. сухого остатка.

XXI. После выдерживания в течение 24 часов 60,501 г. водного раствора дало 0,0104 г. сухого остатка.

100 г. воды растворяют при 25°

XX	XXI
0,0178 г.	0,0172 г.

β -нафталинсульфо- γ -аминомасляной кислоты, или 1 г. соединения растворяется:

XX	XXI
5429 г.	5817 г. воды.

ab. — Фенил- γ -урецид-масляная кислота



Соединение это приготовляют по способу, предложенному Раал'ем¹⁾ для получения соответствующего соединения глицерина и α -аланина.

К раствору 2 г. γ -аминомасляной кислоты в 19,4 г. нормального раствора йодного натрия, прибавляют 2,31 г. фенилхлороксида, смесь выдерживают в течение 1 час и оставляют на ночь. На следующий день

¹⁾ Ber. der deutsch. Chem. Gesell. XXXVII. 374.

зод, чрезвычайно трудно растворимой в горячей воде, или водой и была перекристаллизована. Вышесказанное это вещество температуру плавления 233—235°, что соответствует 1^й плавлению симметричной дифенилмочевине $\text{CO}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$. Следовательно, при этих условиях гидролиз не реагировал с фенилэтиламином.

2) Молекулярная масса вещества фенилэтиламином и гидролизом растворяет в небольшой количестве бензола, выкипав из течения 1^й, масса на водной бане с восходящим током пара, выкипав до суза, а остаток два раза перекристаллизовать из горячей воды. Полученное вещество прозрачно, боковые примеси не содержания воды.

XXVI. 0,6476 г. вещества, вышесказанное высушено листами пропускной бумаги, при стесненном воздухом высушено потеряно из веса 0,0002 г.

XXVII. При определении N по Дитла* 0,1464 г. вещества дали 17,5 осп. N при 17° и 758 мм. давления.

$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$ вычислено N . . .	12,74%
найдено N . . .	12,64%

Температура плавления, полученного соединения 94,5°. Температура плавления смеси соединений, полученных при гидролизом и при об-фенил-у-уредоуксусной кислоты была 95°.

Следовательно при взаимодействии с содовой кислотой получалась соединение, строение которого соответствует второй из приведенных выше структурных формул. Надо заметить, что первая формула представляется уже в priori вполне возможной, так как, если придерживаться этой формулы, пришлось бы допустить образование 7-членного кольца.

Соединение γ -аминоуксусной кислоты с фениловым горчиным кислоту.



Соединение это приготовить по способу предложенному Ласкал'ом¹⁾ для приготовления соответствующих соединений.

Смесь 2 г. γ -аминоуксусной кислоты и 2,63 г. фенилового горчиного кислоты медленно нагреть до 140°. Содержимое реактора начал сильно вскипать, а по прекращении вскипания спустя некоторое время прекратилось, и на дне реактора получилась беловатая масса, которую растворить в горячей азотной и остывшей на холоде кристаллизировалась. После испарения спирта по известной и подлинной осадок, который собрать, промыть смесью эфиром для удаления фенилового горчиного масла, а тотчас снова высушить для удаления непрореагировавшей γ -аминоуксусной кислоты. Выход около 2 г. Соединение это перекристаллизовать из абсолютного спирта, при этом получить кристаллы в виде белых чешуек.

XXVIII. При определении N по Дитла* 0,1268 г. вещества дали 14,8 осп. N при 20° и 758 мм. давления.

$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_8$ вычислено N . . .	12,75%
найдено N . . .	12,83%

¹⁾ Ber. der deutsch. chem. Gesell. XVI. 1944.

Температура плавления 123°. Легко растворима в спирте, труднее в эфире, в воде нерастворима.

По аналогии с соответствующим соединением с фенолизолятом строение получаемого вещества следует выразить формулой, приведенной в скобках.

o-Аминоизомасляная кислота



Кислота эта впервые получена Угесбонь¹⁾ при дегидратации из соответствующей трубки до 150—160° азотоплавлением с диметилом омылой кислотой. Полученный этим путем хлоридат о-аминоизомасляной кислоты был превращен спиртом для удаления примеси; но остаток спирта хлоридат был вытравлен с помощью кали до превращения в гидрат аммиака; затем кислота была вымыта углекислотой и вытравлена до-суха. Остаток превращен спиртом и после удаления спирта o-аминоизомасляная кислота несколько раз перекристаллирована из воды.

Heintz²⁾ наблюдал образование небольшого количества o-аминоизомасляной кислоты при 10-часовом нагревании при 120° раствора хлористого диметиламины $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{HCl}$ с водным раствором сильной кислоты. Bisber³⁾ с аммонохлором при этой реакции образует карбондидиметиламин $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{CN})\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$.

Тот же автор⁴⁾, окислив диметиламин хромозой кислотой, получил немного o-аминоизомасляной кислоты, на ряду с муравьиной, уксусной и аммонохлорпропионовой кислотами и триэтилметилоном.

Tiemann и Friedländer⁵⁾ получили o-аминоизомасляную кислоту при действии водной сернистой кислоты на азотистый, или при обработке азотом, разбавленного эфирами, сернистой кислотой и щелочью. Незначительные количества полу-

¹⁾ Ann. der Chem. und Pharm. B. 164, 268.

²⁾ Ann. der Chem. B. 195, 245.

³⁾ Ann. der Chem. B. 194, 46.

⁴⁾ Ber. der deutsch. chem. Gesell. XIV, 1972.

ченного нейтрал о-аминоуксусной кислоты и алкогольного раствора аммиака были нагреви при 50—60° до совершенного прекращения вытеса аммиака; образовавшийся при этом нейтрал о-аминоуксусной кислоты нагревается с раствором кислоты либо переводят в хлориды о-аминоуксусной кислоты. Последующее образование оксала серебра, сбрауворением и кристаллизацией из воды была получена из чистого нейтрал о-аминоуксусной кислоты.

Marckwald, Neuhardck и Steitzer¹⁾ получили о-аминоуксусную кислоту по следующему способу. 1 мол. азотки в 1^{1/2} мол. бинарного калия были растворены в водном азоткит. и в раствору прибавлено избыточное количество 25% ситрой кислоты; жидкость при этом разогревается, окисляется и вытесняет калий и улетучиваются аммиак и кислота. По прекращении вытеса, аммиак и бинарное калий было отфильтровано, фильтрат испарить аммиакит, нагревая до 100° и образовавшийся аммионитрал аммиакит ситрой кислотой при нагревании. По охлаждении жидкой ситрой кислотой аммиакит отфильтровать, а жидкость обработать известным углем и ситрой. После охлаждения вытеснить аммиакит кристаллы ситрой кислотой или о-аминоуксусной кислоты.

Duvillier и Chausse²⁾ получили о-аминоуксусную кислоту по общему способу образования аммионитрала—действием аммиака (при нагревании) на о-бромиоуксусную кислоту. Одновременно при этой реакции образуется много о-аминоуксусной кислоты и, возможно, метабромиоуксусной кислоты.

¹⁾ Ber. der deutsch. chem. Gesell. XXIV, 2182.

²⁾ Bull. de la Soc. chem. de Paris [3], 7, 108.

В. С. Гузевич¹⁾ получил о-аминоуксусную кислоту действием бинарного аммиака на азотку с последующим окислением образовавшегося аммионитрала.

Hellising²⁾ получил ту же кислоту аммионитрала о-аминоуксуснобромиоуксусной



которой, в свою очередь, была получена действием углеритного аммиака на бинарный о-аминоуксуснобромиоуксусный, полученный действием раствора бинарного калия и азотки на аммиакит из азотки.

Образование о-аминоуксусной кислоты наблюдают Comitzka'om и Silber'om³⁾ при смешении по определенному способу смеси азотки с разведенным водным раствором ситрой кислоты.

Для получения о-аминоуксусной кислоты и аммионитрала способом, описанным В. С. Гузевичем (I. с.), перегреть раствор 300 г. аммионитрала бинарного калия и 450 г. хлористого аммиака в 1500 г. воды на водном огити получить 900 куб. см. водного раствора бинарного аммиака (продостое около 2,5%⁴⁾). В эту смесь прибавить аммионитрала количество (42 г.) азотки и смесь оставить стоять на 19 часов. По прекращении этого времени жидкость смешать с равным объемом содовой кислоты уд. в. 1,19 и пропустить ее в холодильник охлажденной в течение 4 часов. Затем жидкость выпарить на водном бане до-суха. Для отделения хлористого соли аммионитрала

¹⁾ Ber. der deutsch. chem. Gesell. XXXII, 1900.

²⁾ Ber. der deutsch. chem. Gesell. XXXVII, 1823.

³⁾ Ber. der deutsch. chem. Gesell. XXXVII, 1623.

⁴⁾ Подробное описание получения водного раствора бинарного аммиака приведено в диссертации Т. Вальтера, Девятый химический конгресс на прикладные науки в Берлине, Москва, 1903 г. Стр. 12—13.

отъ хлористого аммония плавилъ себѣю въ 1 ч. эфира и 4 ч. спирта; спиртовую вытяжку выпарилъ и остатокъ плавилъ той же смѣской; омыливая обработка вторично была еще 2—3 раза. Полученный хлоридратъ *o*-аминноокислотной кислоты растворялъ въ водѣ и кислоту представлялъ съ глицеринъ смѣску синяка до тѣхъ поръ, пока фильтратъ, подожженный желтой кислотой, не переставалъ давать осадокъ отъ прибавления азотно-натрiйной соли серебра.

Осадокъ хлоридной смѣски и избыточнаго глицерина смѣску отосадалъ и еще 3 раза плавилъ этиловой жидкостью. Соливаніемъ Филлерата разложилъ серебро-хлоридъ и новый фильтратъ сушилъ до появления плесени. При охлажденіи выжили кристаллы *o*-аминноокислотной кислоты, которые собралъ и еще 2 раза перекристаллизовалъ изъ горячей воды. Выходъ 55 г., что составляетъ 75%, теоретическаго выхода, если считать по азоту.

Согласно описанію и другимъ авторамъ, *o*-аминноокислотная кислота при пом. кристаллизуется въ видѣ 6-стороннихъ, прозрачныхъ, крупицъ (до $1\frac{1}{2}$ см.) таблички, ромбическаго (Hofmeister)¹⁾ системы, не содержащихъ кристаллизационной воды.

XXIX. 1,9868 г. кислоты, растворенной въ порожку и высушенной между листами пропускной бумаги, при 110° потеряли въ вѣсѣ 0,0008 г.

XXX. При опредѣленіи N по Динса 0,1754 г. вещества дало 21,5 см. N при 18° и 745 мм. давленія.

$C_7H_9NO_4$ Вычислено N . . . 13,42%,
Найдено „ . . . 13,75%.

Водный растворъ *o*-аминноокислотной кислоты реакція нейтральной, сладкаго вкуса. Кислота легко

¹⁾ Вейманъ Hofmeister, I, 118.

растворяется въ водѣ, трудно растворяема въ этил-номъ спиртѣ и термостерина въ эфирѣ. Определенно растворяется въ водѣ при $25,0$ — $25,1^{\circ}$ дано слѣдующіе результаты:

XXXI. послѣ выбалтыванія въ течение 7 часовъ 17,715 г. воднаго раствора дало 2,349 г. сухого остатка.

XXXII. послѣ выбалтыванія въ течение 24 часовъ 17,329 г. воднаго раствора дало 2,299 г. сухого остатка.

100 г. воды растворяли при 25°

XXXI	XXXII
15,286 г.	15,296 г.

o-аминноокислотной кислоты, или 1 г. кислоты растворяется въ

XXXI	XXXII
6,54 г.	6,53 г. воды.

При медленномъ нагреваніи кислота возгоняется при 220° , по Вильямсу (Piemans and Friedländer l. c.) или выше 220° (Hollising l. c.) При быстромъ нагреваніи разлагается на углекислоту и азотистую, азотропилиновую (Piemans and Friedländer). При кипѣніи съ 40% , растворяющаго димеда или *o*-аминноокислотная кислота плавилась почти не выкипая.

Хлористоазодородная соль *o*-аминноокислотной кислоты

$(CH_3)_2C_2(NH_2HCl) \cdot COOH \cdot 2H_2O$.

Соль эта получена Urech'sonъ (l. c.). Кристаллизуется въ короткихъ безвѣдныхъ призмкахъ, легко

растворяется в воде и спиртах, нерастворима в эфире. Кристаллы содержат воду, которую не может отделить при 100°, а при высокой температуре выдвигает часть солевой кислоты с водяными парами. Анализ воздушно-сухих кристаллов показал, что соль эта содержит 2 молекулы воды.

Бариевая соль α -аминизомасляной кислоты была получена Маркшвайфом, Недлпатс'фом и Штайнер'фом (п. с.). Соединение это кристаллизуется в виде длинных блестящих иголок, легко растворима в воде. Анализ показал, что соль эта соответствует формуле $C_4H_9NO_4 \cdot BaSO_4 \cdot 2H_2O$.

Соли α -аминизомасляной кислоты с металлическими основаниями.

Жидкая соль α -аминизомасляной кислоты $[(CH_2)_3C(NH_2)COO]_2Ca$ уже описана в литературе различными авторами. Она была приготовлена многократными водными растворами α -аминизомасляной кислоты с избытком углекислой соды или. Профильтрованная и сушеная жидкость жидкой фазой состоит из жидкой соли α -аминизомасляной кислоты. Кристаллизацией воды это соединение не соединяет.

XXX. 2,1180 г. вещества, сдвиги кристаллизованного и высушенного между листами чистой бумаги, при излучении при 110° потерял в весе 0,0004 г.

XXXIV. При прокаливании 0,2206 г. вещества дал 0,0684 г. CaO .

$(C_4H_9NO_4)_2Ca$ Вычислено Св. 23,75%
Найдено 23,68%

В смеси с: эфир, бензол, тетрагидро эфир, ацетон, хлороформ, уксусная эфир соль из жид-

растворим; в кипящем метаноле и в кипящем 80%, оптически активный трудно растворима. В горячей воде жидкая соль α -аминизомасляной кислоты легко растворима, в холодной значительно труднее; из водного раствора осаждают спиртом. Определение растворимости в воде при 25,0—25,1° дало следующие результаты:

XXXV. после выветривания в течение 7 часов 42,926 г. водного раствора дали 2,0686 г. сухой остаток.

XXXVI. после выветривания в течение 24 часов 54,993 г. водного раствора дали 3,6452 г. сухой жидкой соли.

100 г. дали растворили при 25°

XXXV	XXXVI
5,043 г*	5,055 г.

жидкой соли α -аминизомасляной кислоты, или 1 г. соединения растворится в

XXXV	XXXVI
19,75 г	19,78 г. воды.

Никелевая соль α -аминизомасляной кислоты $[(CH_2)_3C(NH_2)COO]_2Ni \cdot 5H_2O$ я получил из жидкого водного раствора α -аминизомасляной кислоты с избытком углекислой соды или соды. Фильтрат выварил на водяной бане до появления пленки и поставил в прохладное место в закрытом сосуде. Через месяц вылились крупные таблетки желтовато-белого цвета, чрезвычайно легко растворимы в воде. Кристаллы были отосланы и слегка просиены водой.

XXXVII. 2,5096 г., сфенжидкристаллизованного и остатка между фильтровальной бумагой вещества, потеряли при 115°—0,6252 г. %).

XXXVIII. 0,4140 г. вещества при такой же обработке потеряли 0,1086 г.

Найдено	Вычислено
XXXVII XXXVIII	$(C_4H_8NO_2)_2Ni + 5H_2O$
H ₂ O 24,91%, 25,02%	26,51%

XXXIX. При сублимации вещества 0,2124 г. соединения, высушенного при 115°, дали 0,0600 г. N₂O

$(C_4H_8NO_2)_2Ni$ Вычислено Ni	22,33%
Найдено „	22,23%

Серебряная соль α-аминоизомаксилановой кислоты $(C_8H_{12}O_4 \cdot C(NH_2)COOAg$, получена Угес¹⁾ (l. c.) при нагревании водного раствора α-аминоизомаксилановой кислоты с соответствующим оксидом серебра. Кристаллизуется из воды медленно, трудно растворима в холодной, легче из горячей воды.

Тисманн и Friedländer (l. c.) получили соли щелочных и аммониевых металлов α-аминоизомаксилановой кислоты. Соединения эти очень гигроскопичны и легко разлагаются на воздухе.

Бариевая соль α-аминоизомаксилановой кислоты $[(C_8H_{12}O_4 \cdot C(NH_2)COO)_2Ba \cdot 3H_2O$ кристаллизуется из воды медленно с тремя молекулами воды, которую теряет при 105°.

Магниева соль α-аминоизомаксилановой кислоты $[(C_8H_{12}O_4 \cdot C(NH_2)COO)_2Mg$ кристаллизуется из воды быстро, не содержащая воды. Кристаллы—распадаются на воздухе.

¹⁾ Известно отчасти аммониевая соль на воздухе.

Этиловый эфир α-аминоизомаксилановой кислоты



Эфир этого происхождения мало токсичен, как соответствующий эфир γ-аминомаксилановой кислоты.

Соединение это кипит под давлением 10 м. м. при 43,8—44,6° (температура водяной бани 50—54°, а под давлением 1,9 м. м. при 22,4—23° (температура водяной бани 30°).

$D_4^{20} = 0,94246$; $d_4^{20} = 0,93482$;

$n_D^{20} = 1,4169$; $n_D^{25} = 1,4142$. Молекулярное преломление этим образом найдено—24,99 теор. 25,07, вычислено же 25,09¹⁾. Средняя дисперсия $n_D - n_F = 0,0074$ теор. 0,0071.

Определение точки по Kjeldahl'ю дало следующие результаты:

XI. 0,1452 г. вещества дали NH₃ из колесика, соответствующим 0,01538 г. N.

XII. 0,2646 г. вещества дали NH₃ из колесика, соответствующим 0,02864 г. N.

$C_8H_{12}O_4 \cdot NO_2$ Вычислено N	10,70%
XI. Найдено „	10,72%
XII. „	10,80%

Этиловый эфир α-аминоизомаксилановой кислоты—бесцветная жидкость с своеобразным запахом, напоминающим запах этилового жареного сала, с сильной прожигательной активностью—запах становится эфирным. Вещество легко растворяется в воде, спирте, эфире, эфире, бензоле, метилэтиловом эфире, уксусном эфире. Водный раствор эфира имеет резко щелочную реакцию. С фосфорно-

¹⁾ Определено интерполяцией рефракции вещества В. С. Тузиевским.

красноватую окисную соль дает обильный белый осадок, растворимый при нагревании; с желтой кровяной солью при действии уксусной кислоты, а также с хромовокислым калием при подкислении субстанцией осадок не выпадает; с хромовыми кислотами выпадает осадок гидрата окиси хрома; с аммонийными кислотами получается белый студенистый осадок гидрата окиси алюминия; с хлоридом желатым выпадает осадок гидрата окиси железа; с азотноватой окисью серебра дает белую муту, растворимую в избытке эфира азитовоскислоты, при кипячении азотноватое с аммонийным серебром не выделяется; в растворе сулемы выпадает мута, растворимая при кипячении, а по охлаждении выпадает осадок в виде кристаллов; с раствором йодной ртути в йодистую калий получается белый осадок, растворимый в избытке реактива; в растворе азотноватой окиси ртути выпадает черный осадок, нерастворимый при нагревании; жидкость белая не восстанавливается; в растворе иодида калия производит синий осадок гидрата окиси иода, при нагревании осадок растворяется и жидкость окрашивается в темно-синий цвет; с раствором иодида висмута в йодистую калий получается осадок, растворимый в соляной кислоте; с хлоридом платины в при водном растворе осадка не дает хлоридом золота выпадает желтый осадок, растворимый при нагревании.

При нагревании эфира α -аминимомосисловой кислоты, в отличие от эфира других аминимомосисловоскислоты, оказывается стойким; через 10 недель в жидкости не было заметно никакого изменения; через год в ней появилось лишь незначительное количество очень мелких кристалликов, но в остальном она оставалась неизменной.

Хлористоводородная соль этилового эфира α -аминимомосисловой кислоты

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{NH}_2, \text{HCl}) \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, полученная выше описано при нагревании эфира, кристаллизуется в виде блестящих пластинок, не содержащих воды.

XLII. 2,3598 г. субстанции соли в отжатой между листами пропускной бумаги, потеряла при 110° —0,0010 г.

XLIII. При определении азота в 0,1770 г. вещества шла 12,96 с. ст. N при 20° и 755 мм. давления

$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2\text{Cl}$ Вычислено N	. 8,32%
Найдено	. 8,25%

Температура плавления 157° . Вещество легко растворяется в воде и спирте и нерастворимо в эфире.

Водородная этилового эфира α -аминимомосисловой кислоты $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{NH}_2, \text{C}_2\text{H}_5(\text{NO}_2)\text{OH})\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, которую получают при действии водного раствора нитратной кислоты на этиловый эфир α -аминимомосисловой кислоты. Выпавший желтый кристаллический осадок собрался и перекристаллизовал из горячей воды. Соединение это кристаллизуется в виде мелких желтых пластинок, не содержащих кристаллизационной воды.

XLIV. 0,4966 г. вещества, субстанции кристаллизованного и отжатого между пропускной бумагой, при 110° в вакууме не потеряла.

Температура плавления 184° .

Бензойль-*o*-анинонзомаксилевая кислота

Соединение это приготовили тем же путем, как описывающееся соединение *o*-анинонзомаксилевой кислоты.

1 опыт. 30 г. *o*-анинонзомаксилевой кислоты растворить в 300 г. воды, прибавить 220 г. двууглекислого натрия и небольшими порциями при постоянном выбалтывании 180 г. хлористого бензоила; весь процесс, приблизительно через 2 часа, прибавить 30 с. ст. 30% раствора йодного натрия. Через час отфильтровать от выпавшего осадка бензойнокислого и хлористого натрия, а фильтрат выкипятить соляной кислотой до реакции на конго. Выпавший осадок осадок бензойной кислоты и бензойнокислого соединения аминокислоты собрать, промыть водой до удаления соляной кислоты и высушить. Бензойную кислоту удалить минеральными каплями с петрозольным эфиром, из которого бензойль-*o*-анинонзомаксилевая кислота нерастворима. Остаток перекристаллизовать из кипящей воды. Выход 25,5 г., что составляет 42% теоретического выхода.

2 опыт. Воды были те же количества *o*-анинонзомаксилевой кислоты, воды и хлористого бензоила, но вместо двууглекислого натрия — углекислый натрий; хлористого бензоила все количество прибавлено было сразу. Жидкость сильно кипела и разогрелась; через час реакция закончилась и тогда прибавили 30 с. ст. 30% раствора йодного натрия. Дальнейшая обработка была та же, что и в первом опыте. Выход 41 г., что составляет 68% теоретического выхода.

Соединение это кристаллизуется из воды прекраснейшим образом, легко растворимых в спирте и

эфире, совершенно нерастворимых в петрозольном эфире. Кристаллизовали из воды по описанию.

XLV. 1,1770 г. выкипяченного этилового спирта и остатка между пропускной булавкой соединили, дотерли при 115°—0,0008 г.

XLVI. При определении зольности Dumas 0,3148 г. вещества дали 19,8 с. ст. N при 21° и 742 мл. азота.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{NO}_4$	Вычислено N	6,78%
	Найдено	6,93%

Температура плавления 198°. Определение растворимости в воде при 25,0—25,1° дало следующие результаты:

XLVII. После выбалтывания в течение 7 часов 52,762 г. водного раствора дали 0,1714 г. сухого остатка.

XLVIII. После выбалтывания в течение 24 часов 76,971 г. водного раствора дали 0,2512 г. сухого остатка.

100 г. воды растворили при 25°

XLVII	XLVIII
0,3209 г.	0,5274 г.

бензойль-*o*-анинонзомаксилевая кислота, или 1 г. соединений растворили в

XLVII	XLVIII
306,83 г.	505,41 г. водн.

Ввиду того, что при расплавлении аминокислоты на нее отщепляется диатомный азот, поэтому приходится обыкновенно бензойнокислым производным аминокислоты, и что в литературе имеются указания¹⁾ на возможность частичной реакции этой аминокислоты при низком давлении или бензойнокислым производными

¹⁾ E. Fischer. Ber. der Deutsch. chem. Gesell. XXXIII. 2379. Шарлоттен-бульвары. Москва 1908 г.

путем выпаривания этикет осаживают с соляной кислотой, можно было бы также иметь распределение безводного соединения *o*-аминоомаксиланной кислоты действием алюмината натрия. К 10 г. безводного соединения, растворенного в 50 г. 98,7% спирта, прибавил раствор из 4,5 г. металлического натрия и 45 г. абсолютного спирта. Слегка кипятил в течение 4 часов на водяной бане с восходящим холодильником, затем отделил спирт, а остаток развел водой и подкислил разведенной соляной кислотой до реакции на лакмус. Выпавший обильный осадок, слегка окрашенный, промыл водой до удаления соляной кислоты и высушил. Сухое вещество весило 9,4 г. и состояло из пентагидрата безводной *o*-аминоомаксиланной кислоты.

Наконец, проведя опыт распределения безводного соединения на оптически активном по способу, предложенному E. Fischer⁵⁾ для получения соответствующих соединений *o*-аминоомаксиланной кислоты⁶⁾. Опыт этот должен был дать отрицательный результат, так как в *o*-аминоомаксиланной кислоте отсутствует асимметрический атом углерода. Тем не менее такой опыт представлял некоторый интерес из виду того, что подобный опыт был сделан кем-то⁷⁾, а в приложении к аминокислотам анализом этот провела лишь E. Fischer⁸⁾ с глицериновой кислотой.

40 г. безводной *o*-аминоомаксиланной кислоты и 90 г. бромной кислоты при помешивании в 180 г. воды и полученную сиропообразную массу оставить на ночь. По простоянии смесь помельче вылить в осадок, который отсасали, слегка промыли водой и

⁵⁾ Ber. der. deutsch. chem. Gesell. XXXIII. 2360.

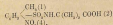
⁶⁾ Ibid. 44. Das optische Drehungsvermögen.

⁷⁾ Ber. der deutsch. Gesell. XXXII. 2476.

еще раз перекристаллизовали из горячей воды. Полученное таким путем 25 г. бромидного соединения растворить в 250 г. воды и из раствора прибавить 37,5 с. см. нормального раствора йодного натрия. Выпавший за ночь осадок отсасали, а жидкость подкислили 38,6 с. см. нормальной соляной кислоты. Осадок, состоявший из безводной *o*-аминоомаксиланной кислоты, промыл водой для удаления соляной кислоты и перекристаллизовал из кипящей воды, 0,6600 г., высушенного безводного соединения растворить в 3,14 с. см. нормального раствора йодного натрия и развел водой до 10 с. см.

При выпаривании этого раствора из вакуум-аппаратом пробой отделили кислоту безразличную по полярности. Таким образом, согласно теории, полярность распределения *o*-аминоомаксиланной кислоты на оптически-дифференцируемые вещества для отрицательные результаты.

(4) Нитротолуоль-(2)-сульфо-*o*-аминоомаксиланная кислота



Соединение это приготовить по тому же способу, что и соответствующее соединение *p*-аминоомаксиланной кислоты. Было взято 2 г. *o*-аминоомаксиланной кислоты, 9,1 г. (1) нитротолуоль-(2)-сульфохлорида и 77,6 с. см. нормального раствора йодного натрия. Вышла 1, 2 г., что составляет 20%, теоретического выхода. Кристаллизуется оно из чистой безводной массы, трудно растворимая в горячей воде, легко в холодной. Кристаллизованной воды вещество не содержит.

X.IX. 1,1190 г. связемикристаллического соединения и остатка между пропуской бумажой потерали при 110° —0,0002 г.

L. При определении N по Дumas 0,1772 г. вещества дали 14,8 с. ст. N при 31° и 757 мм. давления

$C_{11}H_{14}N_2O_4$ S. Вычислено N . . . 9,29%
Найдено . . . 9,44%

Температура плавления 170° .

Определение растворимости в воде при $25,0$ — $25,1^{\circ}$ дало следующие результаты:

LI. После взбалтывания в течение 7 часов 62,857 г. водного раствора дали 0,1036 г. сухого вещества.

LII. После взбалтывания в течение 24 часов 62,313 г. водного раствора дали 0,1024 г. сухого вещества.

100 г. воды растворили при 25°

LI	LII
0,1650 г.	0,1646 г.

(4) нитротолуол—(2)—сульфо- α -аминноомаксовой кислоты, при 1 г. соединения растворяется в:

LI	LII
606,01 г.	607,52 г. воды.

β -Нафталинъ-сульфо- α -аминноомаксовая кислота

$(C_{10}H_7)_2S(C_{11}H_9O_4N_2)_2SO_3H$

Соединение это получено точно также как и соответствующее соединение γ -аминноомаксовой кислоты.

I опыта. Было взято 4 г. α -аминноомаксовой кислоты, 18 г. β -нафталинсульфокарора и 155,36 с. ст. нормального раствора азотного интра. Ожидаемого соединения не получили.

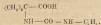
2 опыта. Было взято 2½ же количества, но β -нафталинсульфокарора для отщипки перегонкой дадимеем 0,5 гм. Выход β -нафталинсульфокарора 0,3 г., что составляет 2,3% теоретического выхода. Соединение это кристаллизуется из чистой воды в виде тонких бесцветных, блестящих чешуек, трудно растворимых в горячей воде, легко в спирте.

LIII. При определении азота по Dumas 0,1244 г. вещества дали 5,2 с. ст. N при 22° и 752 мм. давления.

$C_{11}H_{11}SNO_4$ Вычислено N . . . 4,75%
Найдено . . . 4,65%

Температура плавления 182° .

α -Фениль- α -уредоноомаксовая кислота (С-диметиль- γ -фениль-гидантоиновая кислота)



Объем 2,30 г. α -аминноомаксовой кислоты, растворенной из 20,9 с. ст. нормального раствора азотного интра, и 2,66 г. фенилхлоридина взбалтывать в течение 1 часа.

Дальнейшая обработка была такая же, как при соответствующем соединении γ -аминноомаксовой кислоты. Выход 4,25 г., что составляет 84% теоретического выхода. Соединение это кристаллизуется из чистой бесцветных блестящих листов, трудно растворимых в горячей воде, легко в спирте и эфире. Кристаллизацией из воды не получается.

LIV. 1,5990 г. связемикристаллического и остатка между пропуской бумажой соединения, потеряли при 110° —0,0012 г.

LV. При определении азота по Динку 0,1586 г. вещества дало 17,6 с. ст. N при 18° и 761 мм. рт. ст. давления.

$C_{11}H_{11}N_3O_5$ Вычислено N . . . 12,64%,
Найдено N . . . 12,72%.

Температура плавления 158°.

C-Диметил-γ-фенил-гидантоин¹⁾



0,5 г. C-диметил-γ-фенил-гидантоиновой кислоты растворяет при встряхивании в 40 г. соляной кислоты уд. в. 1,12 и выпаривает на голую соль до одной трети объема. После охлаждения выпадает осадок, который собирают, промывают водой до удаления соляной кислоты и перекристаллизовывают из горячей воды. Соединение это кристаллизуется из воды безвредными блестящими кристаллами, трудно растворимыми в горячей воде, легко из спирта и эфира. Перекристаллизованной водой не соединяет.

LVl. 0,5918 г., сублимированного и очищенного между прочими образцами соединения, при 110°—испарил 0,0002 г.

LVII. При определении азота по Динку 0,1560 г. вещества дало 19,6 с. ст. N при 21° и 751 мм. рт. ст. давления.

$C_{11}H_{11}N_3O_5$ Вычислено N . . . 13,70%,
Найдено N . . . 13,80%.

Температура плавления 165°.

Далее можно сказать более охарактеристично C-диметил-γ-фенил-гидантоина из соответствующего гидантоинового кислоты. С этой целью C-диметил-γ-фенил-гидантоин растворяют в ацето-

ном растворе йодного калия и кипятят на течение 2 часов на водяной бане с восходящим холодильником; добавляют избыток аммиака до-суха, остаток кипятят горячей водой и раствора выкипавшая соляная кислота до остатка на кончике. Выпавший осадок собирают, промывают и перекристаллизовывают из кипящей воды. Полученные кристаллы имеют температуру плавления 168°, что указывает на то, что соединение это, при описанной обработке, не превратилось в элементную воду; это подтверждено и определением азота.

LVIII. 0,1416 г. вещества при сжигании по Динку дало 17,2 с. ст. N при 22° и 753 мм. рт. ст.

$C_{11}H_{11}N_3O_5$ Вычислено N . . . 13,70%,
Найдено N . . . 13,84%.

C-Диметил-γ-фенил-α-тиогидантоин¹⁾



Соединение это получено Марскальдом, Неунаск'ом и Столберг'ом¹⁾.

Сброуновская соль α-аминотиоимидной кислоты была растворена в этаноле и смешана с ацетоном; растворы фенольного гераничного масла. Полученная смесь тиотиоимидинового кислоты была разбавлена кислотой и кипарана. При охлаждении выпалили кристаллы C-диметил-γ-фенил-α-тиогидантоина (фенил-α-тиоимидинового аммиака). Соединение это плавилось при 67°, легко растворялось в большинстве растворителей, но трудно в воде и в холодной ацетонной.

¹⁾ Ber. der deutsch. chem. Gesell. XXIV, 2253.

кой солиной кистицы на жесткий педаль при обыкновенной температуре. По истечении этого срока кистицу осадить в чайну, вскипятить и жидкость выпарить до концентрации сиропа. При охлаждении выпадает белый кристаллический осадок, состоящий главным из бромистого аммония. Осадок отсосать, а жидкость перелить с избытком педалью осадка спирта до полного удаления бромистых солей из раствора. Педалью осадка спирта и бромидом аммония отсосать, илкнуть еще 2—3 раза горячей водой, а фильтрат обработать сировородом для удаления свинца. После удаления свинчатого осадка жидкость испарить до образования пленки, затем разлить в небольшие объемы спирта и осадить эфиром. Выпадет белый кристаллический осадок, который собрать и высушить. Соединение это, weighing 2 г. представляет β -аминономасляную кислоту, еще раз перекристаллизировать из небольшого количества воды. Кристаллизуется она в виде таблечек, чрезвычайно легко растворимых в воде, труднее в 90%, спирт, эфир осаждают из спиртового раствора.

LIX. При определении воды по Вильямс 0,2058 г. вещества, высушенного при 110°, дали 24,5 с. ст. N при 17° и 752 мм. давления

$C_8H_9NO_2$, Вычислено N . . .	18,62%
Найдено „ . . .	18,57%

β -Аминономасляная кислота является белым кристаллическим веществом при 173°. Реакция нейтральная. Вкус бесцветный, так и у β -амина и β -аминономасляной кислоты, в отличие от α -аминономасляной, она замечает сладковатый и слегка хлоридный. При взаимодействии с 40% раствором бикарбоната натрия выпадает амбала не наблюдается.

Медная соль β -аминономасляной кислоты

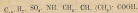


Соль эту получают при взаимодействии водного раствора β -аминономасляной кислоты с избытком углекислой соли меди. Медная соль β -аминономасляной кислоты кристаллизуется из водн-спиртуемых растворов, легко растворимых в воде, трудно в спирте.

LX. При определении воды 0,1012 г. вещества, высушенного при 115°, дали 20,5 с. ст. N при 17° и 752 мм. давления

$C_8H_9NO_2$, Cu Вычислено Cu . . .	23,74%
Найдено „ . . .	23,54%

β -Нафталинсульфо- β -аминономасляная кислота



Соединение это приготовить также, как и соответствующее соединение γ -аминономасляной кислоты. 0,2 г. β -аминономасляной кислоты, 1,41 г. β -нафталинсульфозолора и 11,7 г. спиртового раствора бикарбоната натрия дали 0,45 г. β -нафталинсульфо- β -аминономасляной кислоты, что соответствует 36%, теоретического выхода. Соединение это кристаллизуется из спирта, в котором она очень трудно растворима, в виде белых кристаллов, не растворимых в кристаллизационной воде.

LXI. 0,4166 г. вещества при кристаллизации из спирта и отжатого между пропускной бумагой, потеряло при 115°—0,0012 г.

LXII. При определении N по Динсу 0,2004 г. вещества дало 8,65 с. ст. N при 20° и 752 н. т. давления

C ₁₁ , H ₁₃ , NO ₂ S. Вычислено N	4,78%
Найдено	4,84%

Температура кипения 129°.

Къ сожатию, подожженой вещества, затруднительность получения исходного материала β-бромованной кислоты и низкой выходу аминокислоты не дали пока возможности исследовать большое число производных β-аминованной кислоты. Въ дальнейших опытах следует искать более экономичныя пути выгоды аминокислоты.

Въ виду плохого выхода β-аминованной кислоты а рѣшилъ исследовать спирто-эфирную жидкость, оставшуюся послѣ осаждеи аминокислоты. Эфиръ и спиртъ отстоял, а спиртообразную жидкость несколько разъ извлекъ эфиромъ; послѣ удаления эфира вещество осаждалъ метаноловой кислотой, получившаяся бѣлая кристаллическая масса, чрезвычайно легко растворимая въ водѣ и спирте, трудно въ эфирѣ, слабодиссоциируетъ. При встрѣчаніи съ растворомъ бѣлаго жидкого вещества выдѣлялъ аммиакъ, а при нагреваніи съ окисью азота выдѣленіи аммиака не происходило. Углекислой окиси аммиа и углекислой окиси азота не разлагались при взаимодействіи съ углекислосодержащимъ аммиакомъ.

Анализъ вещества, высушеннаго при 110°, далъ следующие результаты:

LXIII. 0,1524 г. вещества при сожатиіи по Динсу дало 17,1 с. ст. N при 16° и 745 н. т. давления;

LXIV. 0,1470 г. вещества дало 0,1120 г. H₂O и 0,2506 г. CO₂.

Вещество было перекристаллизовано изъ водн и высушено при 110°.

LXV. 0,1810 г. вещества при сожатиіи по Динсу дало 21,95 с. ст. N при 20° и 748 н. т. давления.

LXVI. 0,0902 г. вещества дало 0,0702 г. H₂O и 0,1550 г. CO₂.

Найдено:

LXIII.	LXIV.	* LXV.	LXVI.	Среднее.
N 13,05%	—	13,44%	—	13,25%
C —	46,50%	—	46,87%	46,69%
H —	8,54%	—	8,72%	8,63%
O —	—	—	—	31,44%

По % составу близко подходит къ элементарной формулѣ:

C₁₁ H₁₃ NO₂ для которой вычислено:

C	46,55%
H	8,79%
N	13,62%
O	31,04%

Опрежденіе молекулярнаго вѣса дано слѣдующимъ результатомъ:

LXVII. 0,1580 г. вещества, раствореннаго въ 16,2140 г. водн, подняли температуру замерзанія на 0,190°;

LXVIII. 0,2528 г. вещества, раствореннаго въ равныхъ количествахъ водн, подняли температуру замерзанія на 0,298°.

Найдено

Вычислено

LXVII	LXVIII	C ₁₁ H ₁₃ NO ₂
M. 97.	99.	103.

Всѣ количества раствора, оставшіеся отъ опредѣленія молекулярнаго вѣса, были протипированы

кислоты аналогично. При этом для нейтрализации нужно 2—3 капли $\frac{1}{100}$ нормального раствора йодного сахара, тогда как количество кислоты эквивалентное 0,2526 г. кислоты, должно было бы составить 24,52 с. см. Таким образом, вещество вступает в нейтральную реакцию, а слабосильная реакция его зависит от прироста небольшого количества кислоты (может быть метакриловой или оксималовой). Температуры плавления 65°.

Результаты исследования.

γ -Аминоадамантиновая кислота по свойствам резко отличается от других аминоадамантиновых кислот. Она не дает солей с йодной, пикриковой, мышьяковой, а при нагревании до 302° теряет атомы воды и переходит в 5-членное кольцоное соединение — пирролизон. Неспособность к образованию металлических солей наблюдается Асчан'ом¹⁾ при изучении свойств β -аминоадамантиновой кислоты, которую он называл адмантинной и адмантопирролизонной кислотой. Таким образом, неспособность γ -аминоадамантиновой кислоты к образованию солей, по всей вероятности, надо отнести к некоторому расхождению в цепи атомной и карбоксильной групп. При таком расхождении в аминокислотах с 4 и 5 атомами углерода наиболее характерно аминной и карбоксильной групп, существование которых принимается в аминокислотах, можно считать особо прочным из виду возможности образования 5- или 6-членного кольца. Для β -аминной и для β -аминоадамантиновой кислоты такое кольцо было бы 4-членным и, следовательно, крайне стойкое, чем 5- или 6-членное, разрываясь при нагревании углекислотой окисью воды или пирролом с образованием соответствующих солей.

Эфирный эфир γ -аминоадамантиновой кислоты возможно получить, если вести фракционную перегонку с давлением 1,2 мм. Эфир этот имеет высокую температуру кипения, значительно большей удельный вес и большой показатель преломления, чем соответствующие эфиры α - и β -аминоадамантиновых кислот. Из смеси выделывались до сих пор эфиры аминной или эфир γ -аминоадамантиновой

¹⁾ Ber. der deutsch. chem. Gesell. XXIV. 1891. 2445 XXIII. 3083.

кислоте представлять некоторый (просто неизмеримый) интервал молекулярной рефракции, так что в ее точке отложения γ -аминовалериановая кислота выдвигается из среды на поверхность.

γ -Аминовалериановая кислота дает хорошие выходы соответствующих соединений с (C_6H_5) нитроглицеролями и с β -нафталисульфохлоридами. Соединения эти хорошо кристаллизуются и имеют температуру плавления ниже, чем соответствующие соединения г. α - и г. β -аминовалериановых кислот.

Антидоты α и β -аминовалериановых кислот и соединения γ -аминовалериановой кислоты с фенолятами гераниума являются по своему строению — соединениями нитроглицероля с фенолизециплатом и с фенолятами гераниума.

α -Аминовалериановая кислота легко образует хорошо кристаллизующиеся соли, как с металлическими основаниями, так и с кислотами.

Этиловый эфир α -аминовалериановой кислоты кипит при низкой температуре, имеет заметно желтый удлинный индекс, чем соответствующие эфиры аминовалериановых кислот нормального строения, и отличается значительной устойчивостью.

α -Аминовалериановая кислота дает плохие выходы соответствующих соединений с (C_6H_5) нитроглицеролями и с β -нафталисульфохлоридами. Это обстоятельство, равно как и стойкость эфира α -аминовалериановой кислоты, конечно, можно отнести на вредную связь, являемую металлами группы при атоме углерода, связанного с аминной группой.

Способ получения β -аминовалериановой кислоты, путем ее реакции, является следствием того, что полученная мною аминовалериановая кислота по своему строению есть β -аминовалериановая кислота.

Химическую природу вещества, образовавшегося из смеси побочного продукта при получении β -аминовалериановой кислоты, за недостатком материала установить не удалось.

Что касается температур плавления и растворимости аминовалериановых кислот и их соединений, то здесь не приводятся определенной последовательности, что видно из нижеприведенной таблицы.

№	ИЗДАНИЕ СЕРИИ
№	7-14 Сер. Мед. Биологии

N 12600