

446

О АМИНОМАСЛЯНОЙ

и обь α — β —

АМИНОИЗОМАСЛЯНЫХЪ КИСЛОТАХЪ.

ДУБЛИКАТ

1-1000000

ДИССЕРТАЦИЯ НА СТЕПЕНЬ МАГИСТРА ФАРМАЦИИ

И. П. ШИМКОВА.

64963

МОСКВА.

Типо-литография Русского Товарищества печатного и полиграф. дела,
Тверской улицы, Малоземный пер., соб. здан.

1900.

ДУБЛИКАТ

АМИНОМАСЛЯНОЙ

и обзр — и г — р —

АМИНОМАСЛЯНЫХЪ КИСЛОТАХЪ.

16.000.194
66671

ДИССЕРТАЦИЯ НА СТЕПЕНЬ МАГИСТРА ФАРМАЦИИ

И. П. ШИНКОВА.

615.2
Ш-61

МОСКВА.

Типо-литографія Русского Государственнаго университета и академич. здан.
Чистый переулокъ, Малоземный пер., подъ номеромъ.
1908.

2008
10/10/08

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
1-го Харьк. Мед. Института

1950

Шаруаг-60

202 100 - 7

7 - 109 202

По определению медицинского факультета ИМПЕРАТОРСКОГО Московского Университета, состоявшегося 8-го мая 1950 года, печатью заверяется.

Доцент К. Казьин.

64963

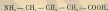
При продолжении работ по исследованию амниоцитоза в медицинской химической лаборатории Императорского Московского Университета, мне пришлось произвести исследования γ -аминоуксусной, α - и β -аминопропионовых кислот. Работы мои производились под непосредственным руководством профессора В. С. Гуденко.

Считаю приятным долгом для себя выразить мою глубокую благодарность многоуважаемому профессору *Владимиру Сергеевичу Гуденко* за его постоянное руководство и помощь словом и делом, а также доктору *Роберту Петровичу Крикору* за его содействие.

ИБ

ИМПЕРАТОРСКИЙ МОСКОВСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
МЕДИЦИНСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

γ-Амномасляная кислота



Кислота эта впервые получена C. Schotte¹⁾ и²⁾ прибавлением ко влажной диметиловой эфирной смеси из хорошо охлажденному нитратуретану и влажной из нитративной кислотой. При кипячении этой смеси из воду выдвигается маслянистый слой кислоты, а остаток выжимается эфиром из воды. Этим путем полученная кислота содержит кристаллы этило-нитративного эфира; при нагревании до 100° сь соляною кислотом в запаянных трубках эфир отгоняется из углекислоту, эфир или хлористый эфир и образуются солинокислота соль нитративной кислоты. Для получения чистой хлористонитративной соли солянокислотный раствор был выварен до-суха, растворен в небольшом количестве воды и осаждался спиртом и хлором платином. После промывки хлористонитративного строндоразлага и вываривания раствора на водной бане выдвигается твердая кристаллы хлористонитративной соли нитративной кислоты.

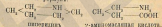
γ-Амномасляная кислота была также приготовлена S. Gabriel³⁾ из γ-бромбутирамидина и фенилнитрата. Сильно молекулярную количество этой соединении нагревалось в течение $\frac{1}{2}$ —1 часа на масляной бане при 150°, по окончании реакции

¹⁾ Ber. der deutsch. chem. Gesell. XVI, 641.

²⁾ Ber. der deutsch. chem. Gesell. XXI, 312.

бромистый калий был выделен горячей водой, а оставшаяся масса перекристаллизована из эфира. Получались прозрачные ромбические кристаллы γ -аминопропиофазина ($C_6H_9O_2N$; $(CH_2)_3CN$), который вода извлекает погружением в соляное вещество расщепляется на γ -аминоуксусную и фенилуксусную кислоты. По удалении одновременно образовавшегося аммиака (впитыванием в баритовую воду) из хлористой соли действием окиси серебра была получена γ -аминоуксусная кислота. Для очищения аминокислота была растворена в малом количестве воды, раствора разбавлен избытком древесного спирта и осадил эфиром; при этом вышла соляно-эфирная кристаллическая γ -аминоуксусная кислота.

Впоследствии S. Gabriel¹⁾ для описанного выше синтеза применяет γ -хлорбутиронитрил, так как выход более обильный из триметилэтилобромистого и триметилового калия значительно лучше, чем выход γ -бромбутиронитрила из триметилобромистого и триметилового калия. γ -Пиперидофазинилит, полученный нагреванием γ -хлорбутиронитрила с фениламином, был разложен нагреванием с серной кислотой. По удалении эфирной кислоты увеличилась баритом, была получена γ -аминоуксусная кислота, которая очищена осаднением эфиром из раствора в древесном спирте. Выход 48%, теоретический, если считать на γ -пиперидофазинилит. Полученная γ -аминоуксусная кислота оказалась тождественною с синтетическою кислотой, полученной Schott²⁾ из пиридинового, что и видно из сопоставленной формулы:



¹⁾ Ber. der deut. chem. Gesell. XXX, 1370.

γ -Аминоуксусная кислота была получена также W. Aschan'ом³⁾ из β -фенилацетилацетилового эфира $[C_6H_5O_2 : N : CH_2 - CH_2 - CH(CO_2C_2H_5)_2]$, который был гидролизом действием бромистого фталата на гидрид-магнийовый эфир.

8 г. β -фенилацетилацетилового эфира и 40 г. солевой кислоты ур. п. 1,13 переработан в течение 8 часов в запаянных трубках при 170°, по окончании трубка выдвинута, хлориды, углекислота, и осадки выделены фталатом кислоты, а из раствора хлоридов γ -аминоуксусной кислоты. Фильтрат был выпарен и освобожден от солевой кислоты по способу, указанному Gabriel'ем¹⁾.

Tafel и Stern²⁾ получают γ -аминоуксусную кислоту из пиперидона. При включении этого соединения со щелочью, или соляною кислотой происходит расщепление кольца пиперидона и образуется γ -аминоуксусная кислота. Продолжительным кипячением с соляною кислотой при последующем выпаривании на водяной бане получается желтое масло, состоящее главным образом из хлористоводородной соли γ -аминоуксусной кислоты; осадок обработка этой соли окисью серебра и по удалении серебра сrebroпородом получается свободная γ -аминоуксусная кислота. Лучше всего расщепление пиперидона с гидратом бария; на 1 часть пиперидона берется 2 $\frac{1}{2}$ части кристаллического гидроксида бария, 10 частей воды и кипятится в течение 2 часов. По удалении бария фильтрат отгоняется выпариванием, и из него выкристаллизовывается аминокислота, которая может быть очищена осаднением ее водного раствора абсолютным этиловым спиртом из избытка.

¹⁾ Ber. der deut. chem. Gesell. XXIV, 2448.

²⁾ Ber. der deut. chem. Gesell. XXII, 1750.

³⁾ Ber. der deut. chem. Gesell. XXXII, 2299.

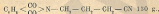
Для своей работы я приготовил γ -аминооксалоновую кислоту по способу, предложенному S. Gabriel'ем¹⁾. 80 г. чистого калия растворил в 125 г. кипящей воды, к прозрачному раствору прибавил 500 см. гексаного 96% спирта, при этом выдвинулся осадок, который при нагревании еще растворился. К прозрачному раствору прибавил 200 г. триэтилхлорброма $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br}$ и прокипятил в течение полутора часа на водяной бане с восходящим холодильником. За ночь из раствора выпал обильный осадок бромистого калия, который отосали, а из фильтрата отсалил спирт и поступивший из реакции триэтилхлорбромид, поскольку это оказалось возможным на водяной бане. Содержимое колбы развел водой, при чем на дне выдвинулся маслянистый слой, который отделил, развел эфиром и эфирный раствор высушил хлористым кальцием. После отгонки эфира маслянистая жидкость, состоящая главным образом из γ -хлорбутиронитрила



было несколько раз перефракционировано, и собрана фракция, переходившая между 192—200°. Точка кипения γ -хлорбутиронитрила 192—197°²⁾. Выход 70 г., что соответствует 61% теоретического выхода.

68 г. γ -хлорбутиронитрила и 122 г. сухого фталонитрила, тщательно сбалансиров, нагревал в течение одного часа на металлической бане при 160—180°. Получилась смесь смолы и масса, которую растер в порошок и несколько раз навесил горячей водой для удаления хлористого ка-

ли и перегерцованного фталонитрила. Выход γ -цианпропифталмида



или 92% теоретического.

К 65 г. γ -цианпропифталмида прибавил 65 г. чистой серной кислоты и кипятил на водяной бане до получения прозрачного раствора (в течение 10 минут), затем развел этот раствор 130 г. воды и кипятил в течение трех часов на пароводяной бане с восходящим холодильником. Из прозрачной жидкости при выпаривании выдвинулось бурое масло, которое затем отсал пересало на растворе, и досад этого начала выпадать фталовая кислота. На другой день отосали осадок фталовой кислоты, фильтрат высушил серноуглеродными углеводородными баритами и нагревал в течение нескольких часов на водяной бане до прекращения запаха аммиака. Жидкость отосали от серноуглерода и углеводородного барита и выпарил на водяной бане до сернообразной консистенции. К получившему концентрированному раствору γ -аминооксалоновой кислоты прибавил большой избыток абсолютного спирта, при чем выдвинулся глянцевитый триэтилхлорбромид кристаллы γ -аминооксалоновой кислоты. Выход составил 18 г.; прибавляется эфир к спиртовому раствору получить еще 3 г. γ -аминооксалоновой кислоты. Полученные 16 г. γ -аминооксалоновой кислоты составляют 25% теоретического выхода, если считать за триэтилхлорбромид.

Ко второй навеске γ -цианпропифталмида (65 г.) прибавил четверное количество по весу серной кислоты 72 г. в. 1,19 и прокипятил в течение одной ночи с восходящим холодильником. После сгонки в течение ночи отосали от фталовой ка-

¹⁾ Ber. der deutsch. chem. Gesell. XLIII, 1770.

²⁾ Ber. der deutsch. chem. Gesell. XXII, 1732.

слоты, выдержать до удаления избытка соляной кислоты и полученный раствор хлоридов γ -аминоуксусной кислоты выгравировать с избытком гидрата окиси свинца разложить, вода фильтрата должна осадить с этиловым спиртом окислы серебра. Хлориды свинца отослать и выхлеще повторить горелой водой, а фильтрат обработать сероводородом для удаления свинца. Фильтрат от сернистого свинца выдержать на водяной бане до консистенции густого сиропа и осадить многократным объемом абсолютного спирта; осадок промыть этиловым спиртом 17 г. γ -аминоуксусной кислоты и еще 3 г. при приближении эфира к спиртовому раствору. Общий выход составляет 31%, теоретического, если считать за триэтилхлорбориды.

γ -Аминоуксусная кислота, получаемая в первом и во втором случае, кристаллизовалась в виде совершенно бесцветных прозрачных призм, чрезвычайно легко растворимых в воде, очень трудно в 96%, абсолютной и совершенно нерастворимых в эфире. Вкус γ -аминоуксусной кислоты слабый, сначала несколько охлаждающий, затем слегка приторный; по E. Fischer'у ¹⁾ γ -аминоуксусная кислота имеет вкус непереносимый.

I. При определении N по Данаю 0,1870 г. вещества дало 22,8 с. сл. N при 19°С в 758 п. н. давления

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

γ -Аминоуксусная кислота плавится при 186°. По Gabriel'ю ²⁾ и Асхан'у ³⁾ 183-184°; Tafel

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesell. XXXV. 2602.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesell. XXII. 3337.

³⁾ Ibidem. XXIV. 2421.

и Stern ⁴⁾ дала t° плавления 186°, а для кислоты, осажденной спиртом из водного раствора выхлеще определенным количеством абсолютного спирта, t° плавления сь расплавлением 202°. На лигниную бумажку γ -аминоуксусная кислота растворяется нейтрально. Растворы аминокислоты приблизительно в 40%, растворы хлоридов калия и натрия кристаллизуются через при выпаривании.

Пириридонъ



Соединение это получено впервые Gabriel'ем ⁵⁾ при нагревании γ -аминоуксусной кислоты до 200°, имь же эмпирично и строение этого соединения.

Tafel и Stern ⁶⁾ получили пириридонъ путем электролитического восстановления сульфидов.

Многo пириридонъ былъ полученъ при перегонкѣ γ -аминоуксусной кислоты въ фракціонной колбѣ на голую соду. Сначала перегонкало отдѣляющаяся вода, а потомъ при t° 248° переходить пириридонъ, который былъ въ весьма разбавленномъ состояніи. Массистая жидкость слегка желтоватаго цвѣта, имѣла весьма незначительный запахъ пиририна; при нагреваніи пириридонъ имѣлъ запахъ ацетамидъ; при охлажденіи жидкость становилась кристаллическа.

II. При определении N по Данаю 0,2350 г. вещества дало 33,9 с. сл. N при 17° и 750 п. н. давления

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

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesell. XXXII. 2230.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesell. XXII. 3337.

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesell. XXXIII. 2223.

Температура кипения пирролизона 248°, по Gabriel'ю (i. e.) пирролизон кипит при 25—28°, кипит при 245°. По Tafel'ю и Stern'ю (i. e.)¹⁾ кипение пирролизона кипит при 24,65°, а t° кипения 250,5° при 742 н. п.; укс. 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 растворяется в воде, азотовой эфире, хлороформе, бензоле, уксусном эфире, эфире уксусной кислоты; очень трудно растворяется в глицерине, петролейном эфире. При смешении со спиртом приобретает белый цвет. Спирт. раствор пирролизона горит голубым пламенем. На холоду не растворяется ни в серной кислоте, ни в азотной кислоте, но при нагревании постепенно окисляется. Белый раствор пирролизона дает характерные реакции. С азотной кислотой дает осадок в виде беловатых кристаллических хлопьев, формула $(C_4H_5NO)_2Ag \cdot H_2O$. Концентрированные растворы в соляной кислоте с хлором платиновым и хлором золота дают характерные кристаллизующиеся двойные соли; с бромом получается бромпирролизон C_4H_5NOBr , точка кипения 95°. При нагревании с двойным количеством уксусной кислоты пирролизон дает метилпирролизон $C_4H_5NO_2$, кипит, кипит при 231° при 747 н. п. кипит. При продолжительном нагревании с безводной водой пирролизон переходит образно в γ -аминомасляную кислоту.

В отличие от γ -аминомасляной кислоты, пирролизон по классификации Schotten'а²⁾ считается соединением азотистым, действующим главным образом на центры спинного мозга.

Хлористоводородная соль γ -аминомасляной кислоты



Соль эта получена Schotten'ом³⁾ при приготовлении γ -аминомасляной кислоты (амидной кислоты) из пирролизона. Хлористоводородная соль пиридиновой кислоты по Schotten'у пирролизона, легко растворяется в воде и спирте. Концентрированные растворы с хлором платиновым дают двойную соль, кристаллизующуюся в больших количествах кристаллов, формула $(C_4H_5NO_2HCl)_2PtCl_4$.

Хлористоводородная соль γ -аминомасляной кислоты, полученная Tafel'ем и Stern'ом⁴⁾ при смешении молекулярных количеств γ -аминомасляной кислоты с 10%, раствором хлористого водорода в азотовой, кристаллизуются в виде характерных кристаллических хлопьев.

Многие были приготовлены хлористоводородная соль растворимых γ -аминомасляной кислоты в чистой чистой соляной кислоте. Растворы в аммиаке до густоты сиропа и оставили в вакууме, тогда сироп кристаллизует в белые хлопья.

Через несколько дней выпали длинные прозрачные кристаллы, которые были осевшими от маточного раствора, промывты спиртом, высушены на

1) Ber. der deutsch. Chem. Gesell., XXIII, 1779.

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

3) Ber. der deutsch. Chem. Gesell., XXXIII, 2231.

жду листами пропускной бумаги в растворе на паровую; при этом оказалось, что соль эта кристаллизуется в воде не содержится.

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

IV. При определении хлора 0,3308 г. соли дали 0,3886 AgCl

$C_4H_9NO_2$ Cl	Вычислено Cl	25,40%
Найдено	"	25,30%

Кристаллы хлористо-азотистой соли γ -аминомасляной кислоты чрезвычайно легко растворяются в воде, хотя из воздуха влага не поглощается, так как в течение суток на воздухе в открытой посуде не изменился белый осадок. Водный раствор сильно-кислой реакции осаждается спиртом.

Соли γ -аминомасляной кислоты с металлическими основаниями.

По своему отношению к металлическим основаниям γ -аминомасляная кислота резко отличается от других аминокислотных кислот. Так, например, γ -аминомасляная кислота не дает *амидной соли*. Белый водный раствор γ -аминомасляной кислоты совершенно не реагирует при нагревании азотистой солью. И тем не менее можно получить амидную соль-обильно реакция, если в виду, что, может быть, является соль γ -аминомасляной кислоты парастерома даже из этиловой соли. 0,5 г. γ -аминомасляной кислоты растворяют в 5 с. см. нормального раствора йодаго натрия; к полученному раствору прибавляют 1,2 г. чистого кристаллического йодного калия, растворенного в небольшом количестве воды. Выпадает аскорбиновый

белый, белозеленый осадок, который через сутки собрали на фильтре, тщательно промыв водой и высушили. При нагревании этого осадка по способу Lasswell's аэота не выделяет, а при дальнейшем нагревании осадок этот оказался бесцветным. Из осадочной спиритической смеси были $Cu(OH)_2$, $CuSO_4$. Белый водный раствор γ -аминомасляной кислоты с раствором уксуснокислой соли этой кислоты не дает и цвета жидкости не выделяет.

Нагревание соли γ -аминомасляной кислоты при помощи только что описанных приемов получить также не удалось.

При нагревании водного раствора γ -аминомасляной кислоты с гидратом окиси цинка реакция не происходит, а амидной соли γ -аминомасляной кислоты не образуется.

Серебряная соль γ -аминомасляной кислоты



Соль эта была получена Tafel'ем и Stern'ем ¹⁾ растворением окисной соли серебра в концентрированном растворе γ -аминомасляной кислоты. Раствор был профильтрован, прибавлено алкоголя до появления муты и осадок из охлажденного смеси. Выделился белозелено-белый кристаллы серебряной соли γ -аминомасляной кислоты, не содержащая кристаллизованной воды. Сублимированная соль растворяется в воде без разложения, но после стояния в течение нескольких дней (в темной склянке) с воздухом имеет темную окраску. Водный раствор соли имеет щелочную реакцию.

¹⁾ Ber. der deutsch. chem. Gesell. XXXIII. 2222.

Ввиду того, что γ -аминомасляная кислота не дает мидов, исследован и хромовый осадок, представляющий собой смесь преобразованного Fe(Fe³⁺) и Sten³⁺ в кислом растворе соли γ -аминомасляной кислоты. Действительно, во водноспиритовому способу удалось получить преобразованную соль, которая при осаждении абсолютным этиловым эфиром из воды бесцветных листовых, но содержащих кристаллизационной воды.

V. 0,2756 г соли, высушенной между листами пропускной бумаги, при 105° в вкст. по влажн.

VI. При определении N по Dumas 0,2722 г. вещества дали 16,4 с. см. N при 20° и 745 мм. в.

C, H, NO, Ag. Вычислено N . . .	6,68%
Найдено „	6,62%

Далее много было сделано опытов получения хромового соли γ -аминомасляной кислоты. С этой целью 2 г γ -аминомасляной кислоты растворяли в концентрированном растворе нормального раствора бихромата натрия, измеряли в трубку сирова и вдали спиртом. Остаток отосали, промыв спиртом, растворяли в небольшом количестве воды и опять осаждали спиртом. Промытый спиртом осадок высушили при 110°.

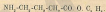
VII. 0,2514 г. вещества после превращения и обработки спиртом кислотою с последующим превращением дали 0,2016 г. Na₂SO₄.

VIII. 0,1714 г. вещества после выхлещивания обработки дали 0,1360 г. Na₂SO₄.

O, H, NO ₂ , Na. Вычислено Na . . .	18,42%
VII. Найдено „	12,89%
VIII. „ „	12,86%

Натровый соль γ -аминомасляной кислоты очень трудно получить из углеводов.

Этиловый эфир γ -аминомасляной кислоты



Эфир этого получил из чистой амд E. Fischer¹⁾ по удельс. ²⁾. При пропускании сухого хлористого водорода в избыток в концентрированную в пятикратном количестве алкоголь γ -аминомасляную кислоту, послѣдняя быстро перешла в раствор. Из образовавшегося хлоридра была выделена обычным путем свободный эфир, который подвергнул перегонке под давлением 12 мм. в. Жидкость перегонялась при 133°, но вместо ожидаемого эфира была получена хлоридра.

Очищенный эфир удалось получить, если перегонать его при достаточно низком давлении, как это показывается слѣдующий опыт, произведенный мною при условиях, указанных E. Fischer¹⁾ ох. 5 с. тою только разницей, что перегонка происходила при 1,2 мм. в. давления. 10 г. γ -аминомасляной кислоты и столько же спирта кристально 99,8%, и в смеси пропустили без охлаждения току сухого хлористого водорода до полного насыщения. Хлористоводородной раствора прибавляли в течение 1 часа на водной бане с восходящим колпачком и выпаривали в вакуум при температуре около 40°, пока не остались незначительные массы. Полученную массу опять растворяли в абсолютном алкоголь, поместили сухим хлористым водородом, промывали в течение 1 часа на водной бане и выпаривали до-суха

¹⁾ Ber. der deutsch. chem. Gesell. XXXIV. 464.
²⁾ Ber. der deutsch. chem. Gesell. XXXIV. 434.

16-999 64963

под увеличенным давлением при температур около 40°, Полученную хлоридоокисленную соль эфира растворить в небольшом количестве воды, осадить раствор суксине соля и спить и прибавить по каплям при сильном выкипании 30% раствор йода итра до полной реакции. В образованную смесь прибавить прокалитого поташа до кашеобразной консистенции и несколько раз прокипятить эфиром; эфирную выгонку вылить в течение 5 минут с прокалитым поташем, профильтровать и оставить на 12 часов над прокалитым стронциевым пероксидом. Заряд выкипятить профильтовать, эфир отогнать под уменьшенным давлением, а маслянистый остаток перегнать под давлением 1,2 м.м. Эфир при этих условиях перегнать при температур 52-54° (температура водной бань=60°). Было собрано 2 фракции. Желтый эфир γ -аминонатриевой кислоты представлять собой совершенно бесцветную жидкость с легкой вязкостью; запахом она напоминает суксине трин. Водный раствор его вступает сильно окислительную реакцию. Вещество легко растворяется в воде, спирте, эфире, ацетоне. Водный раствор с фосфорновольфрамиевой кислотой дает белый осадок, легко растворимый при нагревании; с азучной куваческой дает осадок шираты окиси меди; с сульфатом аммония белый осадок, растворимый при нагревании, при охлаждении показывает кристаллический осадок; с хлоридом — белый осадок окиси серебра; с азотнокислым железом ружин — черный осадок желтой ружин. В рефрактометре Альбо (работа Zeiss) с преломлением для температуры 20° воды определенный n_D^{20} для второй фракции найден: $n_D^{20} = 1,4349$ ¹⁾; $d_4^{20} = 0,98216$.

¹⁾ Для первой фракции $n_D^{20} = 1,4327$.

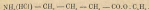
Молекулярное переломление таким образом найдено=35,53, а вычислено по атомным рефракциям 35,09 (для N вода величина, данная Brömberg ¹⁾ для линии D, а для остальных атомов воды числа Coorady ²⁾). Средняя дисперсия $n_p - n_r = 0,0077$ ³⁾. Определение N по Kjeldahl'ю обихи фракций дало следующие результаты:

IX. 0,3452 г. вещества дали NH₃ в количестве, соответствующем 0,025412 г. N.
X. 0,8222 г. вещества дали NH₃ в количестве, соответствующем 0,04432 г. N. В последнем случае есть основание предполагать, что произошла потеря вещества.

C ₈ H ₁₁ NO ₂ .	Вычислено N	. . .	10,70%
IX.	Найдено	. . .	10,32%
X.	»	. . .	10,07%

При сжигании эфира из него приблизительно через 15 минут началось выделение мелких кристалликов. Осадок было слишком мало для того, чтобы можно было произвести его исследование.

Хлористая соль аммононатриевой эфира γ -аминонатриевой кислоты



Соль эта была получена Tafel'ем и Stegl'ом ⁴⁾ при аммононатриевой аммононатриевой кислотой в водном аммононатриевом растворе γ -аминонатриевой кислоты. Полученная кристаллическая масса была

¹⁾ Zeitsch. f. phys. chem. XVI, 696.
²⁾ Nernst, Thermische chem., 1900, 1380.
³⁾ Определение молекулярной рефракции по методу В. С. Гуревича.
⁴⁾ Ber. der deutsch. Chem. Gesell. XXXIII, 2236.

растворена в алкоголь и осаждена эфирами; при этом выпадал безцветные кристаллы. Хотя анализ и показал, что соединение это хлоридрат этилового эфира γ -аминоуксусной кислоты, однако точно установить температуру плавления не удалось и лишь многократной кристаллизацией. Вещество плавилось между 65° и 72° .

Мягкое хлористое соль этилового эфира γ -аминоуксусной кислоты получена при пропускании сухого хлористого водорода в эфирный раствор этилового эфира γ -аминоуксусной кислоты; при этом выпадало масло, которое на ночь закристаллизовалось в виде обычных таблечек, не содержащих кристаллизационной воды.

XI. 0,7318 г. вещества, промывшего эфирами и высушенного между листами пропускной бумаги, при стоянии над спиртом выветило и дало при перегонке из воды 0,0006 г.

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

$C_8H_{14}NO_2Cl$. Вычислено N . . .	8,32%
Найдено	8,34%

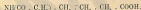
Вещество легко растворяется в воде, а в кристаллическом виде можно приготовить из воды. Определение температуры плавления дало следующие результаты: 1) 65° , 2) 64° , 3) 66° , 4) 63° .

Выводы этилового эфира γ -аминоуксусной кислоты.

При нейтрализации водного раствора этилового эфира γ -аминоуксусной кислоты водным раствором уксусной кислоты осадка не получалось. При стоянии раствора выпадало желтое масло.

не закристаллизовывалось и при продолжительном стоянии на холоду и при перегонке в вакуум. Из раствора, полученного соединением в горячей воде, при охлаждении снова выпадало масло. При испарении спиртного раствора и при осаждении его эфирами также не удалось получить кристаллического соединения.

Бензоиль- γ -аминоуксусная кислота



Соединение это приготовлено по способу, предложенному E. Fischer¹⁾ для получения соответствующего соединения α -аминоуксусной кислоты.

Из 3 г. γ -аминоуксусной кислоты, растворенной в 30 г. воды, прибавили 22 г. двууглекислого натрия и небольшими порциями при постоянном перемешивании в течение 2 часов 18 г. хлористого бензоила, а роль воды 3 с. см. 33° , раствора 4-хлорного натрия. Выпавший осадок бензойуксусного натрия и хлористого натрия отфильтровал, а жидкость подкислил соляною кислотой до реакции на железо. Выделился обильный осадок, который собрал на воронке и слегка промыл водой для удаления солей этой кислоты; полученная светлобурная масса состояла из бензойной кислоты и бензоиль- γ -аминоуксусной кислоты. После высушивания этой смеси, многократным вымыванием с петролейным эфиром, была удалена бензойная кислота, а в остатке получился густое желтое масло, которое растворить в небольшом количестве спирта и еще несколько раз обработать петролейным эфиром. После полного удаления спирта масло вышло цвета желтоватую окраску и имело запах колгера, при

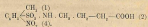
1) Ber. der deutsch. Chem. Gesell. XXX, 2398.

стойки из вакуум-экстактора, закристаллизовалась. Кристаллы таинки из уксуса, легко растворимы в спирте, этиловом эфире, совершенно не растворялись в петролейном эфире и сравнительно трудно растворимы в горячей воде.

XIII. При определении N по Даниас 0,4184 г. вещества дали 25,2 с. ст. N при 18° и 749 мл. диоксида

$C_{11}H_{12}NO_2$. Вычислено N - 6,78%
Найдено " - 6,79%

(4) Нитротолуоли-(2)-сульфо-γ-аминоокси-
сливая кислоты



Соединение это приготовить по способу, предложенному Siegfried'ом¹⁾ для получения соответствующей соединенной глицина, аланина и глутаминовой кислоты.

К 9,15 г. (4) нитротолуоли-(2)-сульфохлорида, растворенного в небольшом количестве эфира, прибавить раствор 2 г. γ-аминоокислиной кислоты в 19,4 с. ст. нормального раствора йодного натрия. Смесью выдерживать в течение 1 1/2 часа, прибавить 19,4 с. ст. нормального раствора йодного натрия и опять выдерживать в течение 1 1/2 часа. Таким путем было прибавлено 77,6 с. ст. нормального раствора йодного натрия, и жидкость выдерживалась в течение 6 часов. После этого эфирный слой отделился, а водный профильтровать и разложить соляною кислотою до реакции из конца. На слѣ-

¹⁾ Zeitschr. für Physik. Chem. B. XLIII. 68. 1904.

дующий день кристаллической осадок собрать, промыть и высушить. Выходу 4,6 г., что составляет 78% теоретического выхода. После многократной кристаллизации из горячей воды соединение это получали в виде безводных кристаллов, но содержащих кристаллизационной воды.

XIV. 1,1472 г. вещества, полученного между листом пропускной бумаги, при 102° испарили из воды 0,0010 г.

XV. При определении N по Даниас 0,1754 г. вещества дали 14,5 с. ст. N при 20° и 750 мл. диоксида

$C_{11}H_{11}N_2O_8$. Вычислено N - 9,29%
Найдено " - 9,25%

Температура плавления 105°.

Вещество легко растворится в спирте и эфире. Определенно растворимости в воде при 25,0—25,1° при постоянном выделении из водной термостат Оствальд'а при условиях, описанных в диссертации Г. Штерманна²⁾, дано следующее результаты:

XVI. после выделенности из течения 7 часов 51,128 г. водного раствора дали 0,0750 г. сухого остатка.

XVII. после выделенности из течения 24 часов 69,434 г. водного раствора дали 0,1024 г. сухого остатка.

100 г. воды растворится при 25°

XVI	XVII
0,1466 г.	0,1474 г.

(4) нитротолуоли-(2)-сульфо-γ-аминоокси-
сливая, при 1 г. соединения растворится в

XVI	XVII
681,7 г.	678 г. воды.

²⁾ Г. Штерманн. Общ. химическ. Москва, 1906 г.

β -нафталин-сульфо- γ -аминомасляная кислота



Соединение это приготовлено по способу, предложенному E. Fischer⁶⁾ и Berger⁷⁾ для получения соответствующего соединения α -аминомасляной кислоты.

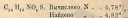
9,41 г. β -нафталисульфолореза растворить в небольшом количестве эфира и к этому раствору прибавить 2 г. γ -аминомасляной кислоты, растворенной в 19,4 с. ст. нормального раствора бикарбоната натрия. Полученную смесь выветривать в течение 1 1/2 часа, затем прибавить еще 19,4 с. ст. нормального раствора бикарбоната натрия и опять выветривать в течение 1 1/2 часа. Таким образом было прибавлено 77,6 с. ст. нормального раствора бикарбоната натрия, и жидкость выветривалась в течение 6 часов. После этого эфирный слой отделить, а водный разложить соляною кислотою до реакции на конге и оставить на ночь.

На следующий день кристаллический осадок собрать, промыть водой и высушить, выхода 96%, теоретического выхода, а именно 5,5 г. Полученное соединение, после многократной кристаллизации из воды, получилось в виде беловатых иголок, не содержащих воды.

XVIII. 1,7480 г. вещества, отлитого между листами пропускной бумаги, при 110° потеряло в весе 0,0004 г.

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

⁶⁾ Ber. der deutsch. Chem. Gesell. XXXV. 3278.



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

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

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

XXI. После выветривания 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 -нафталин-сульфо- γ -аминомасляной кислоты, или 1 г. соединения растворяется:

XX	XXI
5629 г.	5817 г. воды.

$\alpha\beta$ -Фенил- γ -урейдо-масляная кислота



Соединение это приготовлено по способу, предложенному Рааб⁸⁾ для получения соответствующего соединения глицина и α -аланина.

К раствору 2 г. γ -аминомасляной кислоты в 19,4 г. нормального раствора бикарбоната натрия, прибавить 2,31 г. фенилизоцианта, смесь выветривать в течение 1 часа и оставить на ночь. На следующий день

⁸⁾ Ber. der deutsch. Chem. Gesell. XXIII. 804.

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

По аналогии с соответствующими соединениями с фенилэтиламином среднее полученного вещества следует назвать формулою, приведенною на заглавii.

α-Аминоизомасляная кислота



Кислота эта впервые получена Грегориом¹⁾ при нагревании в запаянных пробирках до 150—160° ацетонитрометана с замедляясь соляной кислотой. Полученный эфир путем хлоридраза α-аминоизомасляной кислоты был выведен спиртом для удаления хлора; но испарения спирта хлоридраза были вытравлены с кислотой воды до прекращения выделения аммиака; остаток жидкости был насыщена углекислотою и испарена до-суха. Остаток выведен спиртом и после удаления спирта α-аминоизомасляная кислота несколько раз перекристаллизована из воды.

Нейль²⁾ наблюдал образование небольшого количества α-аминоизомасляной кислоты при 10-часовом нагревании при 120° раствора хлористого диэтилоксида $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{HCl}$ с водным раствором синильной кислоты. Вещь с синильно-кислотою при этой реакции образуются карбондиэтилоксида и $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{CN})\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$.

Тот же автор³⁾ окислил диэтилоксида хромозой кислотой, получил немного α-аминоизомасляной кислоты, на ряду с нитроксилой, уксусной и ацетилметилпропионовою кислотами и трансметилэтиленом.

Tiemann и Friedlander⁴⁾ получили α-аминоизомасляную кислоту при действии водной синильной кислоты на ацетон, или при обработке ацетона, разбавленного эфиром, синильной кислотой in situ вазонии. Значительным количеством полу-

1) Ann. der Chem. und Physik. 3. 164. 268.

2) Ann. der Chem. 5. 192. 343.

3) Ann. der Chem. 5. 198. 48.

4) Ber. der deutsch. chem. Gesell. XIV. 1872.

ченного нитрида α -аминоуксусной кислоты и спиртового раствора аммиака были вытравлены при 50—60° до полного прекращения запаха аммиака; образованный при этом нитриды α -аминоуксусной кислоты нагретием с соляной кислотой были переведены в хлориды α -аминоуксусной кислоты. Последующей обработкой осадка серебра, сфериолитом и кристаллизацией из воды была получена из чистого нитрида α -аминоуксусная кислота.

Matekwald, Neumarek и Stelzner¹⁾ получили α -аминоуксусную кислоту по следующему способу: 1 мол аммиака и 1 $\frac{1}{2}$ мол. триэтилового калия были растворены в 200 мл. спирта, и к раствору прибавлено эквивалентное количество 25% спиртовой кислоты; жидкость при этом разогрелась, окрасилась в темный цвет и улетучивался синильная кислота. По окончании сушки, оставшее сфериоловое кали было отфильтровано, фильтрат высушили аммиаком, нитрид до 100° и образованный аммонитриды аммиака спиртом кислотой при нагревании. По охлаждении вытравив сфериоловый аммонитриды отфильтровали, а жидкость обработана аммиаком, углем и спиртом. После охлаждения выдвинулся белый кристалл сфериоловой соли α -аминоуксусной кислоты.

Duvillier и Chancel²⁾ получили α -аминоуксусную кислоту по обычному способу образования аммонитрида — действием аммиака (при вытравлении) на α -бромуксусную кислоту. Одновременно при этой реакции образуется много α -хлоруксусной кислоты и, следовательно, метакрилового нитрида.

¹⁾ Ber. der deutsch. chem. Gesell. XXIV, 2228.

²⁾ Bull. de la Soc. chim. de Paris [3], 7, 392.

В. С. Гуденчик³⁾ получил α -аминоуксусную кислоту действием пылящего аммиака на нитрид с соответствующим омыванием образованного аммонитрида.

Helsing⁴⁾ получал ту же кислоту действием α -хлоруксуснобромитрида



который, в свою очередь, был получен действием уксусного нитрида на пиридинный α -аминоуксуснобромитриды, полученный действием раствора азистого калия и хлоруксусного аммиака на нитрид.

Образование α -аминоуксусной кислоты наблюдалось Салисбергом⁵⁾ и Шибергом⁶⁾ при стоянии на открытом воздухе смеси нитрида с разведенным водным раствором синильной кислоты.

Для получения α -аминоуксусной кислоты и восстановлена способ, описанный В. С. Гуденчиком (1. с.). Порошковый раствор 300 г. хлоруксуснобромитрида и 450 г. хлоруксусного аммиака в 1500 г. воды на голую плитку получили 900 куб. см. водного раствора азистого аммиака (приготовленного около 3,5%),⁷⁾ к этому раствору прибавили эквивалентное количество (12 г.) нитрида и смесь оставил стоять на 19 часов. По окончании этого времени жидкость сейсмал с равным объемом соляной кислоты из в. 1,19 и прокипятили с восходящим током кипящей в течение 4 часов. Зарядку жидкость выпарили на водяной бане до суха. Для отделения хлоруксусной соли аммонитридом

¹⁾ Ber. der deutsch. chem. Gesell. XXXIII, 1903.

²⁾ Ber. der deutsch. chem. Gesell. XXXVII, 2923.

³⁾ Ber. der deutsch. chem. Gesell. XXXVIII, 1872.

⁴⁾ Подробное описание получения нитрида раствора азистого аммиака приведено во диссертации Т. Вилера. Действие азистого аммиака на триэтилового калия описано в работе Вилера, Москва, 1903 г. Стр. 22—24.

от хлористого аммония плавил сябью или 1 ч. эфира и 4 ч. спирта; спиртовую вытяжку выпарить и остаток плавить той же субстанцией; окисления обработка повторена была еще 2—3 раза. Полученный хлориды *o*-аминоэномасляной кислоты растворить в воде и жидкость прокипятить с гидратом окиси свинца до тех пор, пока (фильтрат, подкисленный водной кислотой, не перестает давать осадок от прибавления азотно-кислой окиси серебра.

Осажок хлористого свинца и избыточного гидрата окиси свинца отбросить и еще 3 раза кипятить каплей воды. Созданными фильтрами разложить спиртоводородом и новый фильтр сушить до появления запаха. При охлаждении вытиснуть кристаллы *o*-аминоэномасляной кислоты, которые собрать и еще 2 раза перекристаллизовать из горячей воды. Выход 55 г., что соответствует 75%, теоретического выхода, если считать из азота.

Согласно описаниям и другим авторам, *o*-аминоэномасляная кислота под водой кристаллизуется в виде 6-сторонних, призматич., крупинок (до 1 1/2 см.) таблечек, монолиннейской (Hanshofer)¹⁾ системы, не совершающих кристаллолитической воды.

XXXIX. 1,3845 г. кислоты, растворен в порохом и измешанной между листами пропускной бумаги, при 110° потеряла из себя 0,0008 г.

XXX. При определении N по Dumas 0,1754 г. вещества дало 21,5 см. N при 18° и 745 мм. давления.

C ₈ H ₉ NO ₃ Вычислено N	13,62%
Найдено	13,75%

Водный раствор *o*-аминоэномасляной кислоты реакция подкисленной, свинчатого цвета. Кислота легко

¹⁾ *Monatsh. Chem. Phys.*, 5, 1198.

растворяется в воде, трудно растворяема в этилово-м спирте и термостерваема из эфира. Определения растворимости в воде при 25,0—25,1° даны следующие результаты:

XXXI. после избытка в течение 7 часов 17,715 г. вещества раствора дали 2,349 г. сухого остатка;

XXXII. после избытка в течение 24 часов 17,329 г. вещества раствора дали 2,299 г. сухого остатка,

100 г. воды растворили при 25°

XXXI	XXXII
15,266 г.	15,296 г.

o-аминоэномасляной кислоты, или 1 г. кислоты растворяется в

XXXI	XXXII
6,54 г.	6,54 г. воды,

При медленном нагревании кислота возгоняется при 220°, по Шмидту (Schmid) и Фридриху (Friedrich) (и по Тимману и Фридриху (Timmann und Friedländer l. c.) или по Хеллингу (Helling l. c.). При быстром нагревании разлагается на углекислоту и нитрооксид, азеролизующих (Timmann und Friedländer). При нагревании до 40°, растворимого или *o*-аминоэномасляной кислоты выделяется паров не выделяется.

Хлористоводородная соль *o*-аминоэномасляной кислоты



Соль эта получена Урешом (l. c.). Кристаллизуется в хороших безвильных призмах, легко

растворимых в воде и спиртах, нерастворимых в эфире. Кристаллы содержат воду, которую не теряют при 100° , а при высокой температуре выдвигают часть связанной воды с водными парами. Анализ воздушно-сухих кристаллов показал, что соль эта содержит 2 молекулы воды.

Сурьмистая соль *o*-аминооксиангидридной кислоты была получена Magas waldом, Neuhage'ом и Stielcke'ом (1. с.). Соединение это кристаллизуется из вод. раствора в виде длинных блестящих игл, легко растворимых в воде. Анализ показал, что соль эта соответствует формуле $C_6H_7NO_5 \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$.

Соли *o*-аминооксиангидридной кислоты с металлическими основаниями.

Мышьяк соль *o*-аминооксиангидридной кислоты $[(CH_3)_3C(NH_2)COO]_2As$ уже описана в литературе редицами авторами. Она была приготовлена многократным кипячением водного раствора *o*-аминооксиангидридной кислоты с избытком углекислой соли мышьяка. Пропитываемая и сушеная жидкость имела фиолетово-лиловый оттенок и кристаллизовавшаяся из водного раствора эта соль *o*-аминооксиангидридной кислоты. Кристаллизованной соли это соединение не содержит.

XXX. 2,1180 г. вещества, высушенного кристаллизованного и высушенного между листами пропускной бумаги, при перегонке при 110° потеряли в весе 0,0004 г.

XXXIV. При кристаллизации 0,2306 г. вещества дали 0,0684 г. SnO .

$(C_6H_7NO_5)_2Ca$ Вычислено Ca	23,75%
Найдено "	23,68%

В капилляр: эфир, бензол, петролейный эфир, метанол, хлороформ, уксусный эфир соль эта не-

растворима; в этилэфир растворяется в количестве 80° , этиловый алкоголь трудно растворится. В горячей воде мышьяк соли *o*-аминооксиангидридной кислоты легко растворится, из холодной вытаскивать трудно, но водный раствора окисляется спиртом. Определение растворимости в воде при $25,0-25,1^{\circ}$ дали следующие результаты:

XXXV. После кристаллизации в течение 7 часов 42,926 г. водного раствора дали 2,0686 г. сухого вещества;

XXXVI. После кристаллизации в течение 24 часов 64,993 г. водного раствора дали 2,6452 г. сухой мышьяк соли.

100 г. воды растворяет при 25°

XXXV	XXXVI
5,043 г.	5,055 г.

Мышьяк соли *o*-аминооксиангидридной кислоты, при 1 г. соединения растворилось в

XXXV	XXXVI
19,75 г.	19,78 г. воды.

Никелевая соль *o*-аминооксиангидридной кислоты $[(CH_3)_2C(NH_2)COO]_2Ni \cdot 5H_2O$ я получена кипячением водного раствора *o*-аминооксиангидридной кислоты с избытком углекислой соли никеля. Фильтрат выпарить на водяной бане до разложения пленки и поставить на продолжение высушить в открытом сосуде. Через месяц выпадли крупные таблетки зеленовато-голубого цвета, чрезвычайно легко растворима в воде. Кристаллы были обесцвешены и слегка промочены водом.

XXXVII. 2,5096 г., субмикросталлизованный и осевший между фальсированной бумагой вещество, которое при 115°—0,6252 г.¹⁾

XXXVIII. 0,4140 г. вещества при такой же обработке потеряло 0,1036 г.

Найдено		Вычислено
XXXVII	XXXVIII	$(C_8H_8NO_2)_2Ni + 5H_2O$
H ₂ O 24,91%	25,02%	25,51%

XXXIX. При определении анализа 0,2124 г. соединения, высушенного при 115°, дали 0,0600 г. NiO

$(C_8H_8NO_2)_2Ni$ Вычислено Ni . . .	22,33%
Найдено . . .	22,23%

Серебряная соль о-аминооксиазоисляной кислоты $(CH_3)_2C_2(NH_2)COOAg$ получена Уилл'сом (l. c.) при нагревании водного раствора о-аминооксиазоисляной кислоты с соответствующим количеством серебра. Кристаллизуется из водного раствора, трудно растворимых в холодной, легче в горячей воде.

Титман и Friedländer (l. c.) получили соли аммонийных и пирролидиновых металлов о-аминооксиазоисляной кислоты. Соединение эти соли гидролизуются и легко распадаются на воздухе.

Бариевая соль о-аминооксиазоисляной кислоты $[(CH_3)_2C_2(NH_2)COO]_2Ba \cdot 3H_2O$ кристаллизуется из водного раствора с тремя молекулами воды, которую теряет при 100°.

Магневая соль о-аминооксиазоисляной кислоты $[(CH_3)_2C_2(NH_2)COO]_2Mg$ кристаллизуется из водного раствора, не растворимых в воде. Кристаллы—распадаются на воздухе.

¹⁾ Водство в части амальгамности уже на воздухе.

Этиловый эфир о-аминооксиазоисляной кислоты



Эфир легко приготовить можно также, такл соответствующий эфир о-аминооксиазоисляной кислоты.

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

$$D_{20}^{20} = 0,94246; d_{20}^{20} = 0,93482;$$

$n_D^{20} = 1,4169; n_D^{25} = 1,4142$. Молекулярное перемещение только вбромом толуеном—34,99 герс. 35,07, вычислено же 35,09¹⁾. Средняя дисперсия $n_D - n_F = 0,0074$ герс. 0,0071.

Определение азота по Kjeldahl'ю дало следующие результаты:

XI. 0,1452 г. вещества дали NH₃ в количестве, соответствующем 0,01558 г. N.
 XII. 0,2646 г. вещества дали NH₃ в количестве, соответствующем 0,02864 г. N.

$C_8H_{12}NO_2$ Вычислено N	10,70%
XI. Найдено	10,72%
XII. "	10,80%

Этиловый эфир о-аминооксиазоисляной кислоты—бесцветная жидкость с своеобразным запахом, соответствующим запаху этилового жирного ряда, с слабым ароматическим оттенком—запах сложных эфиров. Вещество легко растворяется в воде, спирте, эфире, эфире, бензоле, хлороформе, уксусном эфире. Водный раствор эфира имеет резко щелочную реакцию. С фосфором

¹⁾ Переломные индексов рефракции приведены К. С. Гринштейн.

кофрантеном кислотой она дает обильный белый осадок, растворимый при нагревании; с желтой кровяной солью при избыточной уксусной кислоте, а также с хромовыми квасцами при нагревании строниево-кислотное осадка не выпадает; с хромовыми квасцами выпадает осадок гидрата окиси хрома; с аммонийными квасцами выпадает белый студенистый осадок гидрата окиси алюминия; с хлоридом желтого мышьяка осадок гидрата окиси железа; с азотнокислым осадком серебра дает белую мусть, растворимую в избытке эфира азитокислоты, при кипячении концентрированной с избытком серебра не наблюдается; из раствора сурьезим мышьяком мусть, растворимую при кипячении, а не охлаждении выпадает игольчатые кристаллы; с раствором йодной ртути из водного раствора получается белый осадок, растворимый в избытке ртутью; из раствора азотнокислой ртути ртуть выпадает черной осадок, нерастворимый при нагревании; кислотой Феллинга не окисляется; из раствора нитрата хлористого при нагревании белый осадок гидрата окиси железа, при нагревании осадок растворяется в жидкости образовывается в темно-серый осадок; с раствором йодной ртути из водного раствора получается осадок, растворимый в избытке кислоты; с хлоридом мышьяка не при водном растворе осадка не дает хлоридом золота выпадает желтый осадок, растворимый при нагревании.

При хранении эфира *o*-аминотомасманной кислоты, вдали от эфира и других окислительных веществ, оказывается стойким; через 10 недель в жидкости не было замечено никакого осадка; через год в ней замечена лишь незначительное количество очень мелких кристалликов, но осадка не было замечено.

*Хлористоводородная соль азлавового эфира *o*-аминотомасманной кислоты*

$(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{C} \cdot (\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, полученная массой высушено при кратковременном эфире, кристаллизуется в виде блестящих таблечек, не растворимых в воде.

XLII. 2,8598 г. субстанцированной соли и остаток между листами пропускной бумаги, потерял при 110° —0,0010 г.

XLIII. При определении азота по Даниэлю 0,1770 г. вещества дали 12,94 с. см. N при 20° и 755 мм. давления.

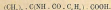
$\text{C}_2\text{H}_5, \text{NO}, \text{Cl}$ Вычислено N	8,32%
Найдено	8,25%

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

*Получение азлавового эфира *o*-аминотомасманной кислоты* $(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{C}(\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5(\text{NO}_2) \cdot \text{OH})\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, масса получена при действии водного раствора азитной кислоты на этиловый эфир *o*-аминотомасманной кислоты. Выпавший белый кристаллический осадок собрали и перекристаллизовали из горячей воды. Соединение это кристаллизуется в виде мелких желтых пластинок, не растворимых в кристаллизационной воде.

XLIV. 0,4966 г. вещества, субстанцированного и остатка между пропускной бумагой, при 110° в воде ничего не потерял.

Температура плавления 183° .

Бензойл- α -аминопропановая кислота

Соединение это приготовили тем же путем, как и соответствующее соединение γ -аминопропановой кислоты.

1 часть 50 г. α -аминопропановой кислоты растворил в 500 г. воды, прибавил 220 г. двууглекислого натрия и небольшими порциями при постоянном перемешивании 180 г. хлористого бензоила; весь комок, приблизительно через 2 часа, прибавил 30 с. ст. 30% раствора йодного натрия. Через час обильно промыл от вышедшего осадка бензойного и хлористого натрия, а фильтрат выкислил соляной кислотой до реакции на фенол. Вышедший обильный осадок бензойной кислоты и бензойного соединения аммониевой соли собрал, промыл водой до удаления солевой кислоты и высушил. Бензойную кислоту удалил многократными извлечениями с помощью сухого эфира, из которого бензойная α -аминопропановая кислота перекристаллизовалась. Остаток перекристаллизовал из кипящей воды. Выход 25,5 г., что составляет 42% теоретического выхода.

2 часть. Взяли были те же количества α -аминопропановой кислоты, воды и хлористого бензоила, но вместо двууглекислого натрия — углекислый натрий; хлористого бензоила все количество прибавлено было сразу. Жидкость сильно кипела, и разбавили: 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 водн. раствора в табличках, легко растворимых в эфире и

эфире, совершенно нерастворимых в петролейном эфире. Кристаллизованной воды не содержит.

XLV. 1,1770 г. субстанции кристаллизованной и отжатой между пропускной бумагой соединили, испарили при 115°—0,0008 г.

XLVI. При сублимации масса во Дювазе 0,3148 г. вещества дала 19,8 с. ст. N при 21° и 742 мм. давления.

$\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}_2$ Вычислено N . . .	6,78%
Найдено . . .	6,92%

Температура плавления 198°. Определяют растворимость в воде при 25,0—25,1° для следующего результата:

XLVII. После прибавления из титрования 7 часов 52,762 г. водного раствора дала 0,1714 г. сухого остатка;

XLVIII. После прибавления из титрования 24 часов 74,971 г. водного раствора дала 0,2512 г. сухого остатка.

100 г. воды растворила при 25°

XLVII	XLVIII
0,3259 г.	0,3274 г.

Бензойл- α -аминопропановая кислота, или I г. соединения растворяется в

XLVII	XLVIII	вода.
106,83 г.	105,41 г.	

В виду того, что при расщеплении аммониевой из нее выделяется аммиак, который подвергается обессоливаю бензойными провонными аммониевыми солями, и что в литературе имеется указание ⁵⁾ на возможность частичной рекомбинации аммониевой при их выделении из бензойного провонного.

⁵⁾ E. Fischer, Ber. der deutsch. chem. Gesell. XXXIII. 2478. Шпрингераусgabe. Мюнхен 1905 г.

путем введения этих соединений с солевой кислотой, можно было ожидать опыта расщепления бензойного соединения *o*-аминопропионой кислоты дибензил эфиром натрия. К 10 г. бензойного соединения, растворенного в 50 г. 98,7% спирта, прибавил раствор из 4,5 г. металлического натрия в 45 г. абсолютного спирта. Смесь кипятил в течение 4 часов на водяной бане с постоянным помешиванием, натрий отфильтровал, а бензоил развел водой и помешивать разведенной солевой кислотой до реакции со спиртом. Выпавший обильный осадок, слегка окрашенный, промыл водой до удаления солевой кислоты и высушил. Сушка дало вещество белого цвета и составило из неокисленной бензил-*o*-аминопропионой кислоты.

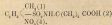
Наконец, прозвучал опыт расщепления бензойного соединения на окисление металлом по способу, предложенному E. Fischer¹⁾ для получения соответствующих соединений *o*-аминопропионой кислоты²⁾. Опыт этот должен был дать отрицательный результат, так как из *o*-аминопропионой кислоты образуется асимметрический атом углерода. Хотя не жаль такой опыт представлять некоторой интерес в виду того, что подобный опыт был сделан ранее³⁾, а в применении к аминокислотам эмпирический опыт прозвучал лишь E. Fischer⁴⁾ с пиперидиновой кислотой.

40 г. бензоил-*o*-аминопропионой кислоты и 90 г. бромиста растворил при взбалтывании в 180 г. воды и полученную смесьобразную массу поставил на лед. По прошествии трех недель вынул осадок, который отосади, слегка промыл водой и

онд раз перекристаллизовал из горячей воды. Полученные таким путем 25 г. бромированного соединения растворил в 250 г. воды и к раствору прибавил 37,5 с.ст. нормального раствора хлористого натрия. Выпавший за ночь осадок отосади, а жидкость вымыли 38,6 с.ст. нормальной солевой кислотой. Осадок, состоящий из бензил-*o*-аминопропионой кислоты, промыл водой для удаления солевой кислоты и перекристаллизовал из кипящей воды. Получено 9,6600 г., ампульного бензойного соединения растворил в 5,14 с.ст. нормального раствора хлористого натрия и развел водой до 10 с.ст.

При испарении этого раствора из полупаровым прибором отщепления кислоты под давлением не получился. Таким образом, согласно теории, попытка расщепления *o*-аминопропионой кислоты на оптически-дизактивные эпимеры для отрицательные результаты.

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

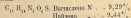


Соединение это приготовить по тому же способу, что и соответствующую соединению *o*-аминопропионой кислоты. Выход было 2 г. *o*-аминопропионой кислоты, 9,1 г. (4) нитротолуоль-(2)-сульфохлорида и 77,6 с.ст. нормального раствора хлористого натрия. Выход 1, 2 г., что составляет 20% теоретического выхода. Кристаллизуется оно из воды безвкусным веществом, трудно растворимым в горячей воде, легко в спироте. Кристаллизованной воды вещество не содержит.

1) Ber. der. Deutsch. chem. Gesell. XXXII, 2885.
 2) Landolt, Das optische Drehungsvermögen.
 3) Ber. der Deutsch. Gesell. XXXII, 2478.

XLIX. 1,1190 г. субоксиметаллоидного соединения и отжатого между пропускной бумагой материала при 110°—0,0002 г.

I. При определении N по Думас 0,1772 г. вещества дало 14,8 с. ст. N при 21° и 757 мм. давления



Температура плавления 170°.

Определение растворимости в воде при 25,0—25,1° дало следующие результаты:

II. После выбалтывания в течение 7 часов 62,887 г. водного раствора дало 0,1046 г. сухого вещества;

III. После выбалтывания в течение 24 часов 62,313 г. водного раствора дало 0,1024 г. сухого вещества.

100 г. воды растворяет при 25°

II	III
0,1650 г.	0,1646 г.

(4) интродуком—(2)—сульфо- α -аминовомазляной кислоты, или 1 г. соединения растворяет в

II	III
606,01 г.	607,52 г. воды.

β -Нафталин-сульфо- α -аминовомазляная кислота

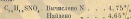


Соединение это получено также так же в соответствующее соединение γ -аминовомазляной кислоты.

I опыт. Было взято 4 г. α -аминовомазляной кислоты, 16 г. β -нафталинсульфохлорида и 155,2 с. ст. нормального раствора изюга шуга. Ожидаемого соединения не получил.

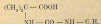
2 опыта. Было взято 7 г. же количество, но β -нафталинсульфохлорида для окисления перенали вода давлением 0,5 ат. Выход β -нафталинсульфохлоридного 0,3 г., что составляет 2,3% теоретического выхода. Соединение это кристаллизуется из кипящей воды в виде тонких бесцветных, блестящих чешуек, трудно растворимых в горячей воде, легко в спирте.

III. При определении азота по Думас 0,1244 г. вещества дало 5,2 с. ст. N при 22° и 752 мм. давления.



Температура плавления 182°.

α -Фениль- γ -урейдовомазляная кислота (C-диметиль- γ -фениль-гидантоиновая кислота



Объём 2,30 г. α -аминовомазляной кислоты, растворенной в 20,9 с. ст. нормального раствора изюга шуга, и 2,66 г. фенолизолянта выбалтывал в течение 1 час.

Дальнейшая обработка была такая же, как при соответствующем соединении γ -аминовомазляной кислоты. Выход 4,25 г., что составляет 86% теоретического выхода. Соединение это кристаллизуется в виде бесцветных блестящих листов, трудно растворимых в горячей воде, легко в спирте и эфире. Кристаллизация в воде не совершается.

IV. 1,5990 г. субоксиметаллоидного и отжатого между пропускной бумагой соединения, потеряно при 110°—0,0012 г.

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

$C_{11}H_{11}N_3O_4$. Вычислено N . . . 12,64%,
Найдено N . . . 12,72%.

Температура плавления 153°.

С-Диметил-γ-фенил-гидантоинъ



0,5 г. С-диметил-γ-фенил-гидантоинового вещества растворял при нагревании в 40 г. соляной кислоты уд. в. 1,12 и выпаривал на голые огни до одной трети объема. После охлаждения кристаллы осаждаются, который собрал, промыл водой до удаления соляной кислоты и перекристаллизовал из горячей воды. Соединение это кристаллизуется в виде бесцветных блестящих чешуек, трудно растворимых в горячей воде, легко в спирте и эфире. Кристаллизованной воде не содержит.

LVl. 0,3918 г., выделенное кристаллизованного и отжатого между пропускной бумагой соединения, при 110° — потеряло 0,0002 г.

LVII. При определении азота по Dumas 0,1560 г. вещества дало 19,6 с. ст. N при 25° и 751 мм. давления.

$C_{11}H_{11}N_3O_4$. Вычислено N . . . 13,70%,
Найдено N . . . 13,86%.

Температура плавления 168°.

Далее было сделано без опыта перепроверки С-диметил-γ-фенил-гидантоина из соответствующей гидантоиновой кислоты. С этой целью С-диметил-γ-фенил-гидантоин растворял в 110°

только что раствор в таком виде и кипятил на течение 2 часов на водяной бане с восходящим холодильником; жидкость затем выпаривал до-суха, осталось вещество горячей водой и раствор подкислил соляной кислотой до реакции на золото. Выпавший осадок собрал, промыл и перекристаллизовал из кипящей воды. Полученные кристаллы убавил температуру плавления 168°, что указывало на то, что соединение это, при описанной обработке, не претерпело элементов воды; это подтверждено и определением воды.

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

$C_{11}H_{11}N_3O_4$. Вычислено N . . . 13,70%,
Найдено N . . . 13,84%.

С-Диметил-γ-фенил-α-тиогидантоинъ



Соединение это получено Marckwald'омъ, Neumann'омъ и Steitzner'омъ).

Сброуновская соль α-аминотиоуксусной кислоты была растворена в этаноле и смешана с алкогольным раствором фенолового геранилового масла. Полученная смесь помешана в кислоту, которая была разложена кислотой и выпарена. При охлаждении выпалили кристаллы С-диметил-γ-фенил-α-тиогидантоина (фенил-диметил-тиогидантоинъ выше указанных авторов). Соединение это плавилось при 67°, легко растворилось в большинстве растворителей, но трудно в воде и в водном аммиаке.

*) Ber. der deutsch. chem. Gesell. XXIV, 3225.

β-Аминоизомасляная кислота



Кислота эта в литературе не описана, и для синтеза ее я воспользовался обычным методом получения аминокислот, исходя из β-бромизомасляной кислоты, которая получена по описанию Кюргельотт¹⁾ (см. ²⁾). Метакриловую кислоту, из которой получается β-бромизомасляная кислота, я приготовил по способу, предложенному Фиш³⁾ и Ландголь⁴⁾. Ко 65 с. см. петриковской аннотации



привелась 98 с. см. бромистоводородной кислоты, охлажденной при 0°, и прозрачный раствор постепенно из прозрачного мутно. Через несколько минут обильный осадок тетрабромированной кислоты C₂H₂Br₄(CO₂H)₂. Осадок собрал на фильтре и, слегка промыв водой и высушив на воздухе над тарным салом. Тетрабромированную кислоту растворил в горячей воде, раствор, при помощи углекислого натрия, перевел до слабо щелочной реакции и, получившую натриевую соль тетрабромированной кислоты, разложила разведенным серным кислотом до реакции из щелочи. Выделившаяся при этом метакриловую кислоту перегнал с водяными парами. Прямниковым способом сконденсировал углекислым калием, так что большая часть перегоняющейся метакриловой кислоты



¹⁾ Journ. det. Chemie II. 246. 65.

²⁾ Journ. det. Chemie II. 188. 71.

соединил на полимеризации, тогда же превратился на жидкую соль. Перегону продолжать до тех пор, пока перегоняющаяся жидкость вышла издую реакцию. Полученный перегонный остаток извлекать из водной бане с углекислым калием, пока реакция не сделалась нейтральной, затем префитровать и амальгам. Тщательным путем получить 15 г. неизвестной соли метакриловой кислоты. По исследованию С. Селье⁵⁾ соль эта при нагревании полимеризуется и тогда при разложении дает твердую метакриловую кислоту, из виду этого соль следует немедленно утилизовать из глыб. Сухую известковую соль, растворить в малой порции воды, разложить содовой кислотой; выделившийся осадок метакриловой кислоты (20 с. см.) отделить диальтичной пористой. Полученную метакриловую кислоту тотчас же сконденсировать с 80 с. см. бромистоводородной кислоты, охлажденной при 0°, и поставить на прозрачное место. По окончании 10 дней совершенно прозрачную жидкость развел 3 объемами воды и несколько раз извлечь с помощью углекислого натрия. По отгонке этиленового эфира осталась маслянистая жидкость, которая при нагревании выделит кристаллы из раствора перекристаллизовались. Кристаллы эти плавилась при 22° и представляла собою чистый образец β-бромизомасляную кислоту



постоянно α-бромизомасляная кислота плавится при 45°⁶⁾. Полученные 25 г. β-бромизомаляной кислоты сконденсировать на холоду с 100 г. этилена, вышедшего при 0°, и в герметичности ампулиро-

³⁾ Journ. det. Chemie II. 25. 8. 170.

⁴⁾ Kugler's J. 2.

⁵⁾ Kugler's J. 2.

кой смеси поставил на шесть недель при обыкновенной температуре. По истечении этого срока смесь охладил в свету, вынул и живность вымывал до постоянной сероват. При охлаждении выдвинулся белый кристаллический осадок, состоявший из смеси из бромистого аммония. Осадок отосады, а живность извлекли с избытком гидрата окиси свинца до полного удаления бромистых солей из раствора. Гидрат окиси свинца и бромистая смесь отосады, вымыли еще 2—3 раза горячей водой, а фильтрат обработали сероводородом для удаления свинца. После удаления сернистого свинца живность ступили до образования пленки, чтобы удалить несколькими объемами спирта и осадить эфирами. Выпал белый кристаллический осадок, который собрали и высушили. Соединение это, weighing 2 г. представляла β -аминоизомаксиланной кислоты, еще раз перекристаллизовали из небольшого количества воды. Кристаллизуется она из воды трудно, преимущественно легко растворимых в воде, трудно из 90% спирта, эфира осаждают из спиртового раствора.

LIX. При сгорании взята во Динас 0,2056 г. вещества, высушенного при 110°, дали 24,5 с. св. N при 17° и 752 н.м. давления

$C_7H_7NO_2$	Вычислено N 13,62%
	Найдено 13,57%

β -Аминоизомаксиланная кислота является белым кристаллическим веществом при 173°. Реакция нейтральная. Вкус вещества, как и у β -амино и β -аминоизомаксиланной кислоты, но отличия от α -аминоизомаксиланной, она является спондилоидной и имеет комодий. При кипячении с 40% раствором хлорной воды выдвинулся аммиак не наблюдалось.

Медная соль β -аминоизомаксиланной кислоты

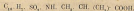


Соль эту получили при кипячении водного раствора β -аминоизомаксиланной кислоты с избытком углекислой окиси меди. Медная соль β -аминоизомаксиланной кислоты кристаллизуется из воды трудно, легко растворимых в воде, трудно в спиртах.

LX. При сгорании взята 0,1082 г. вещества, высушенного при 115°, дали 17,06% окиси меди 0,0304 г. Cu O.

$C_7H_7NO_2$	Вычислено Cu 23,74%
	Найдено 23,54%

β -Нафталин-сульфо- β -аминоизомаксиланная кислота



Соединение это приготовить также, как и соответствующее соединение γ -аминоизомаксиланной кислоты. 0,3 г. β -аминоизомаксиланной кислоты, 1,41 г. β -нафталинсульфонилхлорида и 11,7 с. ст. нормального раствора калия взяли дали 0,45 г. β -нафталин-сульфо- β -аминоизомаксиланной кислоты, что соответствует 24%, теоретическому выходу. Соединение это кристаллизуется из кипящей воды, из которой оно очень трудно растворится, в воде легко, из спирта, не растворимых кристаллизуется из воды.

LXI. 0,4166 г., высушенного при 115°, дали 0,0012 г. окиси меди, высушенного при 115°—0,0012 г.

LXII. При определении N по Даниэ 0,2004 г. вещества дали 8,65 с. см. N при 20° и 753 н. в. давления.

$C_{13}H_{15}NO_4$ S. Вычислено N . . . 4,78%,
Найдено . . . 4,84%.

Температура плавления 129°.

Из соображений, недостатка вещества, затруднительности получения исходного материала β -броммасляной кислоты и плохой выходы аммониев солей во время пока возможности получить большее число производных β -аминномасляной кислоты. В дальнейшем опытах следует прежде всего попытаться улучшить выходы аммониев солей.

Во время плохой выходы β -аминномасляной кислоты я решил исследовать спиртно-эфирную кислоту, образовавшуюся после осаждения аммониев солей. Эфир и спирт отстоял, а спиртообразную кислоту несколько раз извлекал эфиром; после удаления эфира остаток окисляемой метилэдровой кислоты, получилось белое кристаллическое вещество, чрезвычайно легко растворимое в воде и спирте, труднее в эфире, слабониской реакции. При нагревании с раствором бихромата калия вещество окисляется аммиак, а при нагревании с окисью меди окисление аммиака не происходит. Углекислый окислитель и углекислый окислитель не разлагает при кипячении; с углекислым окислем вода осадка не дает.

Анализ вещества, высушенного при 110°, дал следующие результаты:

LXIII. 0,1524 г. вещества при сжигании по Даниэ дали 17,1 с. см. N при 16° и 765 н. в. давления;

LXIV. 0,1470 г. вещества дали 0,1120 г. H_2O и 0,2506 г. CO_2 .

Вещество было перекристаллизовано из воды и высушено при 110°.

LXV. 0,1810 г. вещества при сжигании по Даниэ дали 21,95 с. см. N при 20° и 743 н. в. давления.

LXVI. 0,0902 г. вещества дали 0,0702 г. H_2O и 0,1550 г. CO_2 .

Найдено:

	LXIII.	LXIV.	LXV.	LXVI.	Среднее.
N	13,05%	—	18,44%	—	13,25%
C	—	46,50%	—	46,87%	46,68%
H	—	8,51%	—	8,72%	8,62%
O	—	—	—	—	31,44%

По % составу можно подвести к элементарной формуле:

$C_8H_8NO_4$ для которой вычислено:

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

Определение молекулярного веса дано следующим результатом:

LXVII. 0,1580 г. вещества, растворенного в 16,3160 г. воды, подняли температуру замерзания на 0,190°;

LXVIII. 0,2536 г. вещества, растворенные в предельном количестве воды, подняли температуру замерзания на 0,298°.

	Найдено	Вычислено
M.	LXVII	LXVIII
	97.	99.
		103.

Все количество раствора, оставшееся от определения молекулярного веса, было протитровано

Азотом щелочью. При этом для нейтрализации пошло 2—3 капли $\frac{1}{10}$ нормального раствора йодного штра, тогда часть количества щелочи эквивалентном 0,2526 г. азотиста, должно было бы составлять 24,52 с. ст. Таким образом вещество не имеет нейтральной реакции, а слабощелочная реакция его зависит от присоединения небольшого количества кислоты (может быть метакриловой или оксалиновой). Температура плавления 65°.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
1-го Харьк. Унив. Института

16999

Результаты исследования.

γ -Аминокапроновая кислота по свойствам резко отличается от других аминокислотных кислот. Она не имеет солей жидкой, окисленной, цинковой, а при нагревании до 202° термически разлагается и переходит из 5-членного кольцевого соединения — пирролидона. Неспособность к образованию металлических солей наблюдалась Асманом¹⁾ при изучении свойств δ -аминокапроновой кислоты, метилоксиацетиловой и этилоксиацетиловой кислот. Указанная особенность способности γ -аминокапроновой кислоты к образованию солей, по всей вероятности, надо отнести к конечному распадодействию на цепи ацидной и карбоксильной групп. При таком распаде в аммонийсолях с 4 и 5 атомами углерода катионы высвобождаются и карбоксильной групп, существование которых проявляется в аммонийсолях, можно считать особо прочным из-за возможности образования 5- или 6-членного цикла. Для β -членика и для β -аминоацетиловой кислоты такое кольцо было бы 4-членным и, как правило, не было бы стойким, чем 5- или 6-членные, разрушающиеся при взаимодействии с углеродной окисью или аммиаком с образованием соответствующих солей.

Особенный эффект γ -аминокапроновой кислоты возможно получить, если вести фракционировку под давлением 1,2 т. н. Эффект этот является весьма температурозависимым, значительно большей устойчивой эффект в боковой посылке. Вероятно, что соответствующие эффекты г. и н. г. β -аминокапроновой кислоты. При всех исследованиях до сих пор эффект аммонийсолей лишь эффект γ -аминокапроновой

¹⁾ Ber. der deutsch. chem. Gesell. XXIV, 1203, 2445 XXIII, 2069.

кислота представлять некоторой (правда несамостоятельной) инверсией молекулярной рефракции, так что и в этом отношении γ -аминомасляная кислота отличается от среды от изомерии.

γ -Аминомасляная кислота имеет хорошие выходы соответствующих соединений с (C_6H_5) нитрофуль- (C_6H_5) -сульфохлоридами и с β -нафталинсульфохлоридами. Соединения эти хорошо кристаллизуются и имеют температуру плавления ниже, чем соответствующих соединений α - и β -аминомасляных кислот.

Аналоги в б) формулы β -аминомасляной кислоты и соединения γ -аминомасляной кислоты с фенольным гераническим маслом представляются по своему строению — соединения пирролидина с фенилэтиламином и с фенольным гераническим маслом.

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

Этиловый эфир α -аминомасляной кислоты кипит при низкой температуре, имеет заметно меньший удельный вес, чем соответствующие эфиры аминомасляных кислот нормального строения, и отличается значительной устойчивостью.

α -Аминомасляная кислота имеет плохие выходы соответствующих соединений с (C_6H_5) нитрофуль- (C_6H_5) -сульфохлоридами и с β -нафталинсульфохлоридами. Это обстоятельство, равно как и стойкость эфира α -аминомасляной кислоты, указывает, нужно достигая в) пригнанию солей инверсией металловых групп при этой утяжеленности с анионной группой.

Способы получения β -аминомасляной кислоты, путем ее реакции, включая соль и β -нафталинсульфо-соединение служат доказательством того, что полученная выше аминомасляная кислота по своему строению есть β -аминомасляная кислота.

Химическую природу вещества, образованного в виде побочного продукта при получении β -аминомасляной кислоты, за недостатком материала установить не удалось.

Что касается температуры плавления и растворимости аминомасляных кислот и их соединений, то здесь не указывается определенной последовательности, что видно из нижеприведенной таблицы.



Положення.

1. γ -Амінокислотна кислота не дає аліфатичної, ароматичної та піридинової основи.
2. Етиловий ефір γ -амінокислотної кислоти важко вилучити, оскільки після фракціонування вона достатньо глибоко диссоціює.
3. (4) Нітропропазол-(2)-сульфо- γ -амінокислотна кислота та β -нафталісульфо- γ -амінокислотна кислота є солоними, придатними для виділення та розщеплення γ -амінокислотної кислоти.
4. Етиловий ефір α -амінокислотної кислоти кипить при значно вищій температурі, ніж соотвісткуючі ефіри γ -амінокислотних кислот порівняльного строю.
5. Найкращі методи групи при амідному атомі углероду в α -амінокислотній кислоті різко збільшують виходи (4) нітропропазол-(2)-сульфо- γ -амінокислотної кислоти та β -нафталісульфо- γ -амінокислотної кислоти.
6. Детальне вивчення своєї амінокислоти мають виконати для розщеплення продуктів розпаду білкових тіл, а можуть бути, в інших випадках.
7. Преподання цих теоретических, так і практичних знань з їх поділками мають слугувати основою університетського образования фахівців.