

№ 982
Ш
В

1. - ноя 1906 10 6
99

ОБЪ АЛАНИНАХЪ.

ДИССЕРТАЦИЯ НА СТЕПЕНЬ МАГИСТРА ФАРМАЦІИ

Г. ШИРЕЛЬМАНА.

99006

МОСКВА.

Типо-литтографія Русскаго Товариства для печатанія и продажи книг.
Часть первая, Маломосковский пер., соб. дворъ.
1906.

Получено

04.03.1950

№12609

10 1/2
1944
№12609

ОБЪ АЛАНИНАХЪ.

547:6152

Ш-77

ДИССЕРТАЦИЯ НА СТЕПЕНЬ МАГИСТРА ФАРМАЦИИ

Г. ШНИРЕЛЬМАНА.

ИМЕ.	НАУЧНО-БИБЛИОТЕКА
№	1-го Харьк. Мед. Института

МОСКВА.

Теографический Государственный институт географии и этнографии
Почтовый ящик, Митинское поле, 103-й ящик.
1950.

Всероссийский
1950 г.

Обозначение сокращения.

- B.—Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
 A.—Liebigs Annalen der Chemie und Pharmacie.
 Mon.—Monatshefte für Chemie.
 C.—Chemisches Centralblatt.
 Ph. C.—Pharmazeutische Centralblatt.
 Ph. Z.—Pharmazeutische Zeitung für Russland.
 Ж.—Журнал Русского фармакологического общества.
 Ann.—Année der Chemie und Pharmacie.
 E.—Bucard de travaux chimiques de Pays-Bas.
 B.—Bulletin de la Société Chimique de Paris.
 G.—Gazzetta chimica italiana.
 J.—Journal für praktische Chemie.
 Z.—Zeitschrift für physikalische Chemie.

На перевод этого Международного документа ИМПЕРАТОРСКОГО
 Московского Университета, состоявшегося 12 апреля 1950 года,
 выдать доверенность.

Доктор Н. Кудин.

ПРЕДИСЛОВИЕ.

Приведенное ниже исследование аминных пред-
 ставляет собою работу известного проф. В. С. Гу-
 левича в серии работ по изучению свойств ами-
 нокислот различного рода. Такая работа пред-
 ставляет двоякого рода интерес.

Во-первых, исследование свойств аминокислот
 имеет большое значение для разработки вопроса о
 хемического строения биологич. систем из слож-
 ных продуктов распада которых являются ами-
 нокислоты. Благодаря работам этого рода авто-
 ром и их особенности благодаря введению в про-
 цессу Fischel-овского метода сферификации амини-
 кислоты, разделение получаемой при расщеплении
 биологич. систем аминокислот на фракции аминокис-
 лот, содержащих определенное число атомов угле-
 рода, в настоящее время не представляет особых
 затруднений. Расщепить же в каждой фракции пре-
 сущие различные изомеры аминокислот явля-
 ется все же делом не только трудным, но и невоз-
 можным, так как в настоящее время известны
 свойства лишь сравнительно небольшого числа изо-

Учен. зап. Казан. ун-та.

Физико-математические науки.

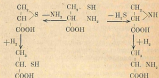
рора аммоноселит. Известно до настоящего времени представляющими аммоноселит предельного ряда, получаемых из кислот продуктов распада бляшек, немногочисленны, хотя известны основанія предполагать, что, с расширением наших сведений о свойствах аммоноселит, а число их изомеров, находимых в продуктах распада бляшек, должно увеличиться. Ehrlich¹⁾ знает из продуктов распада бляшек β -аммоноселит, который по своим свойствам ясно отличается от обыкновенного аммоноселита, но прежде принимался за обыкновенный аммоноселит. Среди аммоноселит, получаемых при распаде бляшек, известны с положительностью присутствия лишь α -соединений, что дано, напр., F. Hofmeister²⁾, основаніе заныти от 1902 г., что организм вырабатывает исключительно α -аммоноселит. Возможно, однако, что с расширением наших сведений о свойствах различных изомеров α -аммоноселит этот общераспространенный вид будет оказываться несостоятельным. Историческая история уже и теперь позволяет, что из состава молекулы бляшек, кроме остатков α -аммоноселит, входят остатки и других аммоноселит. Так, напр., Levene³⁾ из числа продуктов переваривания желатина выдѣлилъ аммоноселит, атомарный состав которой отличался составу β -пролинитаминной кислоты, но которая отличалась от этой последней по ишшему виду своей молекулы. Аммоноселитаминная кислота, получаемая так, не автором при анализѣ подложечной железы и печени, выдѣла горькой вкуса, тогда как, по указанію E. P. S. (1904)⁴⁾ α -аммоноселитомъ свойствомъ сладковатый. Нельзя, правда, не отметить, что была дана, какъ

¹⁾ В. 37, 1511. ²⁾ Пат. в. X., 41, 398. ³⁾ X., 41, 99.
⁴⁾ В., 45, 2662.

известный вид молекулы соли, который можетъ являться из аммоноселит от уксусной кристаллизацией, и горькой вкуса, который могъ быть обусловленъ примѣсью, еще не удалось достоверно доказать. Известно того, что описанный Levene-омъ аммоноселитомъ принадлежал не къ α -ряду. Neuberg и Loewy⁵⁾ и Neuberg и Mayer⁶⁾ установили на то, что кристалл, получаемый при распаде бляшек, и кристалл, входящий въ составъ кислоты бляшек, по тождественности между собой, не идентичны. Различіе свойства того и другого кристалла наблюдается из кристаллической формы, из различныхъ температур, из подчиненной легкости отщепления сірки и др.; подобно α -аммоноселитамъ, бляшечный кристалл при кристалліз. рог. не из кристалла бляшечного, следовательно кристалліз. выдѣлялся безъ примѣсисъ съ мочей, тогда какъ кристаллы при этомъ условіи не разуржались, вызывая увеличение количества сірчаныхъ соединений въ мочѣ. Известные кристаллы названные авторомъ принять формулу: $\text{HO.CO.CH}(\text{NH}_2). \text{CH}_2. \text{S.S. CH}_2. \text{CH}(\text{NH}_2). \text{CO.OH}$ и аммоноселитомъ — $\text{HO.CO.CH}(\text{CH}_2. \text{NH}_2). \text{S.S. CH}_2. \text{CH}(\text{NH}_2). \text{CO.OH}$; такимъ образомъ бляшечный кристалл представлялъ бы собой производное α -аланина, а кристаллы — β -аланина. К. А. П. Могилев⁷⁾ при распаде бляшечной кислоты, кроме α -аланина, получалъ также α -тио-молочную кислоту и потому полагаетъ, что кристалл, получаемый при распаде бляшек, состоитъ изъ 2 взаимозамѣтныхъ изомеров. Однако Gabriel⁸⁾ утверждаетъ на то, что одновременное образование α -аммоноселитомъ кислоты и α -тио-молочной кислоты можетъ имѣть мѣсто и въ томъ случаѣ, если кристаллъ представляеть собой производное

⁵⁾ Z., 43, 398. ⁶⁾ Z., 44, 422. ⁷⁾ Z., 45, 336. ⁸⁾ В., 38, 631.

исключительно β -аминопропионовой кислотой. Своим мыслям Gabriel позволил поделиться сной:



Gabriel получил синтетически изомерику, строение которого несомненно выражается формулой, приписываемой Neuberg-ом и его сотрудниками как новому эстери, и знает, что этот эстерически недифференцируемый изомеризм по своим свойствам отличается от природных цистиннов, а при том не только от эстерически дитетонных, но и от галдитетонных. Помимо указанных Gabriel-ом соображений, надо отметить, что указанное замечание о принадлежности одного из цистиннов к ряду β -аминокислот чрезвычайно затрудняет мысль, что эстерически дитетонных эстеров можно отличать от тех по свойствам природно эстерически недифференцируемым, среди которых при наличии 2 равнозначных асимметрических атомов углерода, возможно ту свою очередь существование как равновесных соединений, так и мезоформы. Недифференцируемое 2 цистиннов в органической также еще не может служить безусловным доказательством принадлежности одного из них к β -ряду, так как с тем и другим цистинном авторам было произведено всего по одному опыту, при чем, следом, не получается

возможное влияние на общий анализ-тебуль случайных углов. Иппенек, Ehrlich (l. c.) упоминает на то, что горький вкус открытого ими вещества говорит против принадлежности изолейцина к α -ряду.

Таким образом, хотя на последние годы в литературе и появились указания на то, что среди продуктов распада белков могут встречаться также и аминокислоты, не принадлежащие к α -ряду, но эти указания не основаны еще вполне обоснованными, и для решения указанного вопроса безусловно необходимо предварительное изучение свойств возможно большого числа изомерных аминокислот. С этой точки зрения, можно считать свойства аминокислот и их солей, следует обратить внимание на наличие образцов из 17 производных аминокислот, которые могут быть предметом изучения при исследовании аминокислот или продуктов распада белков и которые по своим характеристическим физическим свойствам могут служить для распознавания присутствия различных изомеров аминокислот в их смесях. Упомянутая соображениями мы и руководствовались при выборе различных исследованных нами производных аминокислот и при составлении литературных указаний.

Второе замечание систематического изучения аминокислот заключается в том, что аминокислоты, для которых возможно случай изомерии, образуются не только расщеплением из разбитых или атомов углерода, но и подлинным образованием амидной группы, представляются обширные поле для исследования влияния химического строения на их физико-химические свойства.

Работы наша проведена была в химической химической лаборатории Императорского Московского Университета. Удалено участие и molecular-

ная рефракция определяли при ближайшем участии профессора В. С. Гулявца, любезно руководившего нашими занятиями. От души благодарю уважаемого профессора за потраченный труд и время. Выражаю также искреннюю признательность д-ру Р. П. Криббергу, любезностью которого мы неоднократно пользовались во время производства нашей работы.

α-АМИНОПРОПИОНОВАЯ КИСЛОТА

(α-аланин)



γ-α-аминопропионовая кислота.

γ-α-аланин впервые добыли А. Strecker-ом¹⁾ действием спиртовой кислоты на смесь аммиака с ацетатом-аммиака. Зигмонд α-аланин получил действием аммиака на α-хлоропропионовую пропионовую кислоту (Kofler²⁾ Kekulé³⁾. Впервые А. Strecker-ом⁴⁾ реакцией аммиака с ацетатом аммиака по способу Дюбуа⁵⁾ действием аммиака на аммиачный камень. Е. Fischer⁶⁾ получил α-аланин из серы, который он восстановил водородом кислоты. Наша работа была приготовлена по способу А. Strecker'a. В объемистую колбу, снабженную воздушным холодильником и газоотводной трубкой, была взята смесь 50 гр. ацетата-аммиака с 250 гр. воды и раствора 75 гр. аммиачного камня в 150 гр. воды. К смеси было прибавлено сверху 95 ос. соляной кислоты уд. в. 1,19, т. е. такое количество, какое нужно было для того, чтобы получить спиртовую кислоту из всего взятого количества аммиачного камня. Спу-

¹⁾ А. 76, 21. ²⁾ А. 112, 228. ³⁾ А. 139, 18. ⁴⁾ Ж. 13, 565.
⁵⁾ Ж. 26, 3769.

сти 15 минут было добавлено еще 500 сс. той же солевой кислоты. После четырехчасового кипячения жидкость была выжарена на водяной бане, и осталась выжаренная спиртом, с целью получить солимаксное соединение алюминия по возможности свободных от образовавшегося при реакции хлористого алюминия. Спиртовая вытяжка была отсушена, остаток выжарен спиртом, спирт вновь выжарен для возможности полного удаления свободного хлористого водорода, и оставший остаток обработать едким, состоящий из 3 частей спирта и 1 части эфира. По удалении растворителя выжариваемым, бурый кристаллообразная масса была растворена в воде и кристаллически с избытком сахара белый свинца, пока опалескующая проба не стала белой с азотнокислым серебром, лишь слабую опалескующую. Жидкость была тогда профильтрована, остаток многократно выжарен чистой водой, и фильтрат подвергнуть действию спиртового до полного удаления свинца. Безобидный фильтрат ввести водородную реакцию из лимуса, закисленную, как оказалось, от присутствия молочной кислоты; кислота эта образовалась вследствие того, что часть алюминид-алюминия под влиянием солевой кислоты распалась на аммиак и алюминид, который с свободной кислотой дал итриты молочной кислоты. О присутствии молочной кислоты из алюминид Strockery не упоминают. Для освобождения от присутствия молочной кислоты, полученный раствор алюминид был выжарен до-суха и сухой остаток который выжарен кипящим спиртом. Нерастворившийся в спирт остаток был растворен в воде, и в раствор добавлен при нагревании порочный углекислый калий в избытке. Полученная темная образцов мала соль алюминид была перекристаллизованна 3 раза, и из

чистого препарата мала, уменьша спиртовороном, после чего, по достаточном отсушении водного раствора, и были получены совершенно безобидные игольчатые кристаллы α -алюминид, лишенные сладкого вкуса и не содержащими кристаллизационной воды.

I. 1,8162 г. выжариваемого, высушенного нады сухой кислоты, который при 103° 0, 0010 г.

II. 0, 1641 г. вещества дали по способу Дунана 22,65 сс. N при $17,5^{\circ}$ и 768 мм.

N	Найдено	Вычислено для
	г.	С ₂ H ₅ NO ₂
	16,06%	15,76%

Растворимость α -алюминид и его малай соли определялась постановлением вещества с водой на термостат при частом взбалтывании; раствор для контроля помещался в раствор, предварительно высушенный при нагревании.

III. 23,208 г. раствора алюминид дали 3,2911 г. сухого остатка.

IV. 20,519 г. раствора алюминид дали 2,8982 г. сухого остатка.

III IV

100 г. воды растворяется	
при 25°	16,52 16,45 г. алюминид,
или 1 г. алюминид рас-	
творяется в	6,05 6,09 г. воды.

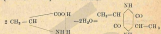
По Strockery 1 часть алюминид растворяется при 17° в 4,6 тт. воды.

В спирт алюминид растворяется очень трудно (1 ч. алюминид растворяется во Strockery (I. с.) приблизительно в 500 ч. 80% алкоголя), в эфире совсем нерастворим.

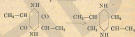
При нагревании выше 200° α -алюминид, по Strockery (I. с.), возгоняется, и при более быстром нагревании алюминид в часть разлагается.

Е. Fischer ¹⁾ дает для температуры плавления окисленной аминокислоты цифру в 295°. По данным исследования α-аланина плавления при 272°. При сухой перегонке α-аланина, как показало Drechsel ²⁾, дает различные продукты расщепления, в зависимости от того, медленно, или быстро производится операция. В первом случае получается этиламин и углекислый аммиак, во втором: C₂H₅O, N = C₂H₅NH₂ + CO₂, во втором — аммиак, окис углерода и аммиак: C₂H₅O, N = CH₃COH + CO + NH₃. Стокманн и Langbein ³⁾ нашли, что теплота сгорания α-аланина равна 387,7 cal, а теплота образования — 135,8 cal. Berthelotti Andre ⁴⁾ нашел соответствующий цифры в 389,0 и 135,2 cal.

При выпаривании раствора аланина в 10%, аланин как мы не наблюдали выделения кристаллических паров. Дистиллята на α-аланина хлористых водородом при высокой температуре, Devesley (l. c.) получил лактамы. При этих условиях лактамы получены и Ррен ⁵⁾. Ноуер ⁶⁾ показал, что чистая лактамы образуется из 2 частей аминокислоты и 1 части воды, при чем происходит образование кольца.



Это вытекает из того, что при восстановлении лактамы Ноуер получил глико, тождественное с 2-5-диметиламиноранном:



¹⁾ В. 26, 379. ²⁾ В. 31, 369. ³⁾ В. [1] 44, 383. ⁴⁾ Вд. [2] 4, 33. ⁵⁾ А., 114, 373. ⁶⁾ В. 24, 350.

Strecker (l. c.) нашел, что водный раствор аланина не хлорится на растительная красн. Schiff ⁷⁾ показал, что реакция аланина должна быть именно очень слабо-кислой 0,089 гр. аланина, растворенного в 3,5 гр. воды, потребовали для нейтрализации с фенол-фталеном. ⁸⁾ 1/10 куб. сантиметр, ⁹⁾ 1/10 — норм. раствора йода или.

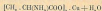
Восстановили γ-α-аминокислоту кислоту азотной кислотой, А. Strecker (l. c.) получил азотную кислоту фреония.

Соединения α-аланина с кислотами.

А. Strecker (l. c.) описал следующие соединения α-аланина с кислотами. Основным соединением представляется в виде бесцветных длинных кристаллов. Основным соединением получены кристаллы. При перегонке сухого хлористоводородного газа через аланин образуется соединение, содержащее в 2 части аланина 1 часть кислоты (20,5%). Оно легко растворимо в воде, трудно в спирте. То же соединение получается при выпаривании раствора аланина в соляной кислоте в соответствующих высушенных отгоняемых количествах, или при осаждении этого раствора спиртом. Соединение это кристаллизуется в виде бесцветных иголок. Другое соединение получается при выпаривании раствора аланина в избытке соляной кислоты, содержит 30,2% в избытке водорастворимого, легко растворимо в воде и спирте, на воздух расщепляется. Сверхкислота соль аланина получена в виде спиртообразной массы, которая при продолжительном стоянии закристаллизовывается.

⁷⁾ В., 319, 61.

Медная соль α -аминопропионовой к-ты.



Во время приготовления А. Стреcker'ом (i.e.) выкристаллов раствора алюминия с избытком окиси меди. Вместо окиси меди можно брать углекислую окись меди. Приготовленный нами таким путем препарат медной соли был очень чистой 3-цветной кристаллической. Получилась темно-синя, малые, частью игольчатые, частью призматические кристаллы.

V. 6,0040 г. солей выкристаллизованного и высушенного между листами фильтровальной бумаги вещества потеряли при 120° 0,4322 г.

Найдено	вычислено для
V	$(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_3)_2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$
H ₂ O 7,2%	8,1%

VI. 0,6598 г. безводной соли дали при сжигании 0,2170 г. CaO

Найдено	Вычислено для
VI	$(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_3)_2\text{Cu}$
26,28%	26,42%

Определение растворимости (см. стр. 11).

VII. 57,850 раствора Cu-соли α -аланина дали 0,3218 сухого остатка.

VIII. 44,545 раствора Cu-соли α -аланина дали 0,2698 сухого остатка.

IX. 55,050 раствора Cu-соли α -аланина дали 0,2994 сухого остатка.

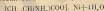
X. 44,613 раствора Cu-соли α -аланина дали 0,2402 сухого остатка.

VII. VIII. IX. X.

100 г. воды раство- римость при 25°	0,56 0,56 0,55 0,55 г. соли,
или 1 г. соли раство- рывается в	178 178 181 181 г. воды.

Вя этиловом, ацетовом соли не растворяются даже при кипячении, не растворяются также и в этилацетилах: эфирах, алкогах, нитроэфирах, эфирах, бензоле, хлороформе, уксусном эфире, она трудно растворяется в хлороформе метиловом, ацетовом и трудно растворяется в этиловом 80°, этиловом ацетовом.

Никкеловая соль α -аминопропионовой к-ты.



Описана Фрломкич ¹⁾. Синие кристаллы, температура кристаллизации воды при 108—110°. В 100 чл. водного раствора содержится 0,76 чл. безводной соли.

Из смеси соединенной α -аланина с металлами Стреcker'ом (i.e.) получены в описанном выше описании. Серебряная соль— $\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOAg}$ —имеет вид слегка желтоватых игольчатых, черных от света, легко растворимых в воде. Соединенная соль кристаллизуется из воды в виде беловатых игольчатых; при осаждении водного раствора спиртом получается белая лучистая масса, которая при высушивании распадается в порошок, только частью растворимый в воде. Безводная соль образуется при кипении водного раствора аланина с углекислым барием. При выпаривании фильтрата выкристаллизовывается соединение аланина с барием.

¹⁾ Р. 2. 36. 287.

Метиловый эфир α -аминопропионовой кислоты ¹⁾

представляется из жидк безвкусной жидкости, кипит под давлением от 15 мм. при температур 38—41°. $D_{20} = 1,0309$.

Водный раствор имеет кислую реакцию. При хранении разлагается с образованием аммиака и аланина.

Хлористая соль метилового эфира α -аланина ²⁾ $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{OCH}_3 \cdot \text{HCl}$ кристаллизуется из безвкусных кристаллов, плавится при 157°. На воздухе разлагается. Растворяется легко в горячей воде, труднее в холодном спирте, не растворяется в эфире и бензоле.

Этиловый эфир α -аминопропионовой кислоты

Из хлорида, приготовленного по способу Curtiusa ³⁾, E. Fischer ⁴⁾ получить свободный эфир, по обыкновению, нам не удалось, по способу получения эфира из аммиака. Этот способ мы использовали и для получения описываемого эфира. Через тиски, состоящую из 200 г. 99% спирта и 20 г. аланина, пропускался без охлаждения ток сухого хлороводородного газа до полного насыщения. Жидкость выливалась затем на продолжение одного часа в колбу с восходящим холодильником, после чего она подвергалась выпариванию при сильно уменьшенном давлении и температур от 35—37°. Творый остаток был еще раз растворен в 150 г. спирта,

¹⁾ G. S. Curtius, *Ann.* 1866, 216. ²⁾ Curtius, *Ann.* 1866, 216. ³⁾ E. Fischer, *Ann.* 1866, 216.

и растворя вторично помешать хлороводородным газом, пропускаем на продолжение 1 часа и выпарив под сильно уменьшенным давлением и при высокой температур. Относительный расход спирта был таков, что при пропускании хлористого водорода через спирт, в котором вылился аланин, вместе с хлоридом эфира аланина образуется также и вода, которая является полной асферификация. После же того, как образовались вода отгонили в тюрный остаток, сбалансировав с тем же количеством спирта, вторично подвергнуть действию хлороводородного газа, асферифицируется часть аланина, но асферифицирование не удалось в тюрный остаток. Оставившаяся на дне колбы, после отгона жидкости, твердая масса была растворена в эфире, из раствора, охлажденному спиртом с солью, выпаривать также охлажденной 50°, раствор бидро метра до всего полного насыщения. Затем в колбу была помещена предварительно промыванная тарелка до образования аланина. Масса была многократно выливалась эфиром; эфирная вылилась, саливая вместе, выливалась из тарелки 5 минут с продолжением потаивания, затем салила с него и оставалась на нем с продолжением глауберовой солью. Жидкость затем была профильтрована, и эфир отгонили при уменьшенном давлении. Оставившаяся в колбе этиловый эфир α -аланина был перегнан при давлении от 9,5 мм., при чем было собрано отдалено 2 корня перегонки; температур кипения его при этом давлении равнялась 44°, по E. Fischerу (l. c.) это вещество кипит при 48° под давлением 11 мм. Полученная прозрачная, совершенно безвкусная, жгучая масса жидкость имела весьма своеобразный, трудно поддающийся описанию запах, с характером запаха

жидком жирном ряде и сь отбавкою запаха сложить эфиром.

Во второй (квантой) фракции перегоня определено по Kjeldahlу содержание азота.

XI. 0,3920 г. вещества дали азотика из количества, соответствующаго 0,4655 г. азота.

XII. 0,2500 г. вещества дали азотика из количества, соответствующаго 0,30930 г. азота.

Найдено:		Вычислено для	
XI	XII	$C_8H_{11}NO_2$	
N	11,87	11,90%	11,99%

Въ той же серии определены уд. вѣст. ¹⁾ и показатель преломления (при помощи рефрактометра Abbe работы Zeiss'a сь приспособленіемъ для преломленія толк. воды); $D_4^{20} = 0,97831$; $D_4^{25} = 0,97014$; по Fischerу (l. c.) $D^{20} = 0,9846$, $n_D^{20} = 1,4198$; $n_D^{25} = 1,4168$. Отсюда молекулярное преломление вычислено по формулѣ Lorentz'a и Lorentz'a: $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$ оказывается равнымъ 30,29 гер. 30,35, тогда вѣст. при помощи атомныхъ рефракцій (числа вѣст. Conrady ²⁾, а для азота — Brühl'a ³⁾ оно вычислено = 30,49.

Средняя дисперсія $n_D - n_C = 0,0075_{max}$, 0,0076.

Нами было, даже, испытано отношеніе этилового эфира α -алюмина къ растительн. Безводный препарат, по смачиваніи бумажки, по дисціи на ней желатиновое пятно, по замыкати цѣтка красной лакмусовой бумажки; послѣ же смачиванія цѣтка водой, точкою же получается весьма рѣзкое послѣдніе бумажки. Этиловый эфир α -алюмина

¹⁾ При извѣржаніи уд. вѣст. амальганомъ было временно 12, преслѣ.

²⁾ Nernst, Theoretische Chemie, 1900, S. 306.

³⁾ Zeitschr. f. physik. Ch., 10, 476.

легко растворяется въ водѣ, спиртѣ, эфирѣ, хлороформѣ, ацетонѣ и искусномъ эфирѣ; труднѣе въ протерейномъ эфирѣ. Какъ видно, онъ даетъ съ известной бѣлой ступенчатой осадкомъ, а съ водно-кислымъ серебромъ лишь амальгаму; осадки, распущенные въ избытокъ воды, получаются отъ суспензіи, раствора йода въ йодистомъ калии и отъ фосфорновольфрамовой кислоты; водно-кислымъ азотомъ ртуть даетъ черную осадокъ, который при извѣржаніи растворяется лишь отчасти, серебристая осадокъ въ глубь осадка, который при извѣржаніи не восстанавливается. Отъ хлорной платины получается легко растворимый въ избытокъ воды желтый осадокъ, но извѣржаніи воды остается дымчатымъ желтый осадокъ. Хлорное золото тоже даетъ растворимый въ избытокъ воды осадокъ, но извѣржаніи воды образуется дымчатый осадокъ. Красное хромохлорное калии не даетъ осадка. Желтасто-синеватое калии осадка тоже не даетъ, но отъ прибавленія къ себѣ соляной кислоты получается красно-желтый осадокъ, синеватый при извѣржаніи.

Смесь 8 частей послѣ полученія эфира, въ немъ были усмотрѣны игольчатые, группами дружки кристаллы лантана, образованіе котораго при храниеніи эфира алюминіи наблюдалъ E. Fischer. Этотъ авторъ получалъ также лантаномъ, извѣржаніи этилового эфира α -алюмина въ продолженіи 24 часовъ въ запаянной трубкѣ при 180°. При многоточномъ смачиваніи этилового эфира сь 10-кратнымъ количествомъ воды K. Fischer наблюдалъ полное амальгамное вещество, при чемъ получился количественный выходъ алюминіи.

Хлорсоединеніе соли желтого эфира α -алюмина была получена Curtius'омъ и Koch'омъ ¹⁾ и

¹⁾ J. [2] 36, 487.

наді обранихх пучками кристаллов, плавленних при 64—68°.

Випробування збору α-алюміна $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)$ образуются при сублимації достаточного концентрованихх растворов этишого эфира аминокпропионової кислоти и окришовой. Жолтые, мелкіе, призматическіе кристаллы, или таблечки, трудно растворимы в холодной воде и легко в горячей. Кристаллизационной воды не содержат; выносятся при 171°. E. Fischer дает ту же цифру.

2.5324 г. вещества потеряли при высушивании до постоянного веса при 120° 0,0315 г.

Амидъ α-аминпропионової кислоты ³⁾



получаетъ дѣйствиою раствора этиша в метиловом спирте на жолтый эфир α-алюмина. Легко растворимъ в воде, метиловом и этиловом спирте. Плавится при 62°. При 175° разлагается съ образованиемъ этиша и нитрида алюминія.

Различными авторами описаны этиш родъ производныхх алюминія, получавшихся черезъ действие этого водорода его амидной группой остатками аммонийныхх и пикалиныхх радикаловъ. Къ сиконію послѣднего рода производныхх алюминія, какъ известно, большое призматическое количество, и в переходитъ.

Бензонилъ-аминпропионової кислота.



Вторые получаютъ Вагнеръ ³⁾ кобальтированиемъ водного раствора алюминія съ растворомъ йодного нитра и съ бензонилъ-хлоридомъ изъ этиша. Та-

³⁾ Z., 1906 г., 418. ⁴⁾ Z., 9, 467.

ких же образуетъ его Готвальд и Brexinger ⁴⁾. E. Fischer ³⁾ изъ этиша образуетъ способъ Benzberg's ³⁾—этишакій съ ничтожнымъ избыткомъ хлористого бензола изъ присутствія порошка двууглекислого нитра, что существенно образуетъ этуцують этиша. Мы готовили бензонилъ-алюминъ по способу Fischer's.

Къ раствору 30 г. алюминія въ 300 г. воды было прибавлено 220 г. кислоты углекислого нитра и этишъ малыми порціями 145 г. (3 коловуки) хлористого бензола. Сѣсь сильно избытывалась изъ обыкновенной этишки до полного исчезнія этиша хлористого бензола, послѣ чего жидкость была профильтрована, и фильтратъ сѣбитъ съ солевой кислотой до послѣднѣи рѣшнн по коню. Образовалась густая, кашеобразная масса, представляющая собой сѣсь изъ бензонилъ-алюминія съ бензойной кислотой.

Жидкость была отослана, оставилась масса просушена и повторно обработана кашецирнъ нитроэтишакій эфиромъ для удаленія бензойной кислоты. Остатокъ бензонилъ-алюминія былъ перекристаллизованъ изъ воды. Получилось 45 г. чистого вещества, что составляетъ приблизительно 69%, теоретич. выходъ. Fischer получилъ такой же выходъ. Кристаллизационной воды известно не содержится.

XIII. 3,6678 г. воздушно-сушого вещества потеряли при высушивании до 110° 0,0048 г.

XIV. 0,3334 г. вещества, сокращенно по способу Деланса, дали 22,5 ст. N при 16° и давленіи въ 760 мм.

	Найдено	Вычислено для
	XIV	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{NO}_2$
	N 7,53%,	7,27%

⁴⁾ Z., 18, 679. ⁵⁾ Z., 32, 121.

Бензоилъ-аланинъ представляется въ виду бю-статичекихъ источниковъ съ температурой плавления въ 165—166°.

Вещество трудно растворимо въ холодной водѣ, легче въ горячей.

Растворимость бензоилъ-аланина въ водѣ, какъ и растворимость всѣхъ другихъ аминокислотныхъ веществъ, определяется въ водной банѣ Ostwald'a, снабженной приспособленіемъ для равномернаго выбалтыванія. Определеніе растворимости производилось при 25°, при чемъ колебанія температуры въ ту или другую сторону составляли за сутки лишь нѣсколько сотыхъ градуса. Опытъ производился одновременно въ 2 герметически замкнутыхъ сосудахъ, въ которыхъ имѣло въ изобилии, растертое въ мелкій порошокъ вещество выбалтывалось съ водой въ течение 3 часовъ; затѣмъ въ жидкость вводилось еще некоторое количество того же порошка, и выбалтываніе продолжалось въ одномъ сосудѣ еще 4 часа, въ другомъ сосудѣ еще 21 часъ. По окончаніи выбалтыванія, въ сосудѣ погруженный въ ту же баню, вставляли пробку съ 2 отверстиями, черезъ одно изъ нихъ пропускали порошокъ стеклянной трубки, соединенной съ резиновой шарикомъ для выветриванія воздуха, въ другое — была вставлена стеклянная трубка, которая выше пробки была сосунута подъ острымъ угломъ, и нижній кончикъ которой доходилъ почти до дна сосуда; нижнее отверстие этой трубки было закрыто обвитымъ вокругъ кончика го-простомочной ваты, которая предварительно была промита водой, спиртомъ и эфиромъ и высушена. Начинаніемъ воздуха растворъ переводился черезъ вату въ предварительно выключенный сосудъ съ пробкой, въ которомъ жидкость выбалтывалась и высушивалась до-суха; остатокъ высушивался при температурѣ отъ 105° до 120°, смотря по количеству до-

стояннаго вѣса. Въ случаѣ трудно растворимыхъ веществъ, при которыхъ возможность значительнаго испаренія раствора во время фильтрованія не имела мѣлы практическаго значенія, вѣсего опущеннаго приспособленія принималось фильтрованіе черезъ сыпучую фильтру, при чемъ портока подмывалась частыми стеклышками.

XV. Выбалтываніе продолжалось 7 часовъ. 69,170 г. раствора дали 0,3125 г. остатка при 105° остатка.

XVI. Выбалтываніе продолжалось 24 часа. 88,094 г. раствора дали 0,4184 г. сухого остатка.

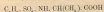
XV XVI

100 г. водѣ растворять при 25° 0,497 0,499 г. бензоилъ-аланина, или 1 г. бензоилаланина растворяется въ 200,2 чѣст. 200,4 г. воды.

Въ спиртѣ растворимости соединеніе растворяется плохо, въ эфирѣ довольно трудно, въ изопропиловомъ эфирѣ растворяемо.

Соли бензоилъ-аланина были исследованы Вробльгеромъ (В. с.). Изъ нихъ серебряная и цинковая растворима въ водѣ, а цинковая — нерастворима. При сухой перегонкѣ бензоилъ-аланина металлами авторъ получилъ бензойную кислоту, оксимекъ, воду, бензонитрилъ и углекислый газъ.

Бензоилъ-сульфо- α -аминопропионовая кислота.



Соединеніе это получено Недіа'омъ⁷⁾ выбалтываніемъ воднаго раствора α -аланина съ бензоилъ-сульфо-хлоридомъ въ молекулярныхъ количествахъ.

⁷⁾ В., 23, 396.

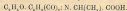
Тонкая иглоотка, плавления при 126°, трудно растворима в холодной воде, легко в горячей, спирту, эфире и искусном эфире.

Этиловый эфир фталиль- α -аминопропионовой кислоты



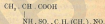
Приготовлен Gabriel'ем и Colman'ем ¹⁾ нагреванием этилового эфира α -бром-пропионовой кислоты с фталиль-кислотой при 150—160°. Кристаллическое вещество, плавящееся при 61—63°, по Langer'sch'у при 65°, трудно растворимо в кипящей воде и холодном спирте, легко в обычно употребляемых растворителях.

β -Этоксифталиль- α -аминопропионовая кислота



Соединение это получено Kiesel ²⁾ сплавлением ангидрида этоксифтальной кислоты с ализином. Плавится, плавления при 146°, растворима в воде, спирте, эфире, нерастворима в эфире и в петролейном эфире. Этиловый эфир плавится при 78°.

4-Нитротолуоль-2-сульфо- α -аминопропионовая кислота



Приготовлена Siegfried'ом ³⁾ при помощи азоблуживания раствора ализина в эфире и азотной

¹⁾ Z., 32, 988. ²⁾ B., 37, 194. ³⁾ Z., 43, 68.

эфирным раствором нитротолуоль-сульфо-хлорида. Длинная тонкая игольчатая масса с температурой плавления в 96°. При 12° растворится в 690 частях воды. Растворяется в спирту, трудно растворима в бензоле.

β -Нафталиль-сульфо- α -аминопропионовая кислота



Приготовлена E. Fischer'ом и P. Vogel'ом ¹⁾ азоблуживанием раствора ализино-кислоты в эфире и азотной кислотой с тонким раствором β -нафталиль-сульфо-хлорида. Тонкая иглоотка, не содержащая кристаллизационной воды, с температурой плавления в 152—153°. В абсолютном спирте растворима легко, в воде—трудно. Мелкая соль выпадает из раствора в виде желтовато-красной мелко-кристаллической массы.

С-Метиль-фениль-гидантоиновая кислота

(α - β -фениль- α -уредо-пропионовая кислота)



Приготовлена Kohn'ом ²⁾, затем Paul'ом ³⁾ Молекулярная масса в 180 и ализины в большом количестве растворяется в воде, в растворе прибавляется молекулярное количество фениль-изоцианата, и смесь азоблуживается до появления окраски. Белый осадок

¹⁾ Z., 43, 68. ²⁾ B., 13, 286. ³⁾ B., 31, 874.

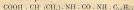
близяще к точке с температурой плавления из 170°, Раат — ила, плавились при 168°. По E. Fischer'у и Leusch'у ⁵⁾ вещество плавится при 173°.

С-Метил-γ-фенил-гидантоинь.



Приготовил Мошеугат ⁶⁾ вытравленным раствором α-фенил-урецно-пропионовой кислоты из кристалл соляной кислоты до 1/4 объема жидкости. Ила, трудно растворима в воде с температурой плавления из 172—178°.

α-Нафтил-изоциановое производное α-амино-пропионовой кислоты.



Получено Нейберг'ом и Малассе из этилового эфирного раствора аланина с α-нафтизоцианатом ⁷⁾. Малассе излучила, плавились при 198°.

С-метил-фенил-тио-гидантоинь.

(2-тиокарбамил-5-пето-4-метил-1-фенил-тетрагидроимидазол)



Это соединение получил Алофан ⁸⁾ сплавлением аланина с фенилсульфил-гидратом ила.

⁵⁾ В. 35, 3794. ⁶⁾ В. 35, 2363. ⁷⁾ В. 36, 2303. ⁸⁾ В. 38, 1844 и 17, 450.

дом. W. Mackwald, M. Neumark и R. Steilper ⁹⁾ приготовили фенил-метил-тио-гидантоинь следующим образом. Аланин растворился в концентрированном растворе йодной воды, и в жидкости прибавился раствор фенил-гидратного кисла из спирта. Полученный метил-фенил-тио-гидантоино-кислый ила разлагался избытком соляной кислоты, при чем образовался соответственный гидантоинь.

Тонко, призматические кристаллы, плавились при 184°, растворимы в спирте, эфире, бензоле, уксусной кислоте, сбрауэрют.

Аланины оптически-деятельные.

Для получения оптически-деятельных аланинов E. Fischer дал 2 ила.

Метод первый ¹⁾. α-Аланин переводится в бензолевое производное, которое растворяется вместе с молекулярным количеством бромца в определенном количестве горячей воды (на 1 часть кисла-ислота берется ок. 4 частей воды). Кристаллы, выделяющиеся через некоторое время, состоят главным образом из бромцовой соли l-бензоил-аланина, между тем как в растворе остается преимущественно бромцовой соль d-бензоил-аланина. Выделившаяся соль многократно перекристаллизовывается из воды, бромца удаляется из нее йодом помало, из профильтрованного маточного раствора прибавляется соляная кислота в количестве, потребном для свертывания всей жидкости, и полученная жидкость выпаривается при уменьшенном давлении до кристаллизации. Полученный таким образом l-бензоил-аланин

¹⁾ В. 24, 2280. ²⁾ В. 32, 2191.

зять при нагревании до 100° сь солевой кислотой хлористую соль *l*-аланина, из которой выпавшим сь осадком снова получается *l*-аланин.

Маточный раствор, содержащий бруттовою соль *d*-бензоил-аланина, осадается таким же образом, из профильтрованного раствора щелочи сдвигается потребность количеством солевой кислоты, и жидкость выпаривается при уменьшенном давлении до кристаллизации. Полученный таким образом *d*-бензоил-аланин подвергается процессу рацемизации, для удаления которого вещество переводится в стрихниную соль, и эта послѣдняя подвергается многоразной кристаллизации. Дальнейшая операция—высѣ при бруттовою соля; удаление стрихнина таким же образом, прибавление кь фильтрату соответствующаго количества солевой кислоты, выпаривание при уменьшенном давлении и нагревание полученных кристаллов сь солевой кислотой при 100°.

Во впамятание кь этому делу работѣ E. Fischer ¹⁾ указывает, что хлористая соль *d*-аланина, полученная изъ путемъ гидролиза шпекла, имѣетъ большее удѣльное вращение, чѣмъ хлористая соль синтетическаго *d*-аланина: $[\alpha]_D^{20} = +10,2^\circ$ для перваго препарата и $+9,6^\circ$ для втораго. Такое различіе Fischer объясняетъ тѣмъ, что при нагревании соответствующаго бензоил-аланина сь солевой кислотой происходитъ частичная рацемизация, которая и раньше неоднократно наблюдалась при дѣйствіи кислоты на различные образцы дѣлительна тѣла. E. Fischer не относитъ бензоилово производнаго *d*-аланина, полученнаго изъ шпекла, така что нельзя сравнить болѣе чѣмъ уд. вращеніи синтетическаго *d*-бензоил-аланина и

¹⁾ К. 26, 361.

бензоиловаго производнаго того же аланина, хлористая соль котораго имѣла высшее уд. вращеніе. Помимо этого, однако, менѣе болѣе чѣмъ уд. вращенія хлористой соли синтетическаго *d*-аланина известна дѣйствительно отъ частичной рацемизации, наступившей при рацемизации бензоиловаго производнаго нагреваніемъ его сь солевой кислотой, такъ какъ само это производное, аланиново можно судить, было свободно отъ примѣси рацемизованнаго производнаго: *d*- и *l*-бензоил-аланина имѣли одну и ту же величину уд. вращенія, но сь противоположными знаками.

Послѣ многократной кристаллизаций изъ воды *d*-аланинъ, полученный Fischer'омъ синтетическимъ путемъ, имѣетъ такое же вращеніе, какъ и полученный изъ шпекла.

Методъ втораго ¹⁾ *o*-бромпропионова кислота избѣгивалась сь молекулярнымъ количествомъ щелочина. Цинкованная соль перемешалась солевой кислотой, и выдѣлилась *l*-бромпропионова кислота извлеченная эфиромъ и очищенная перегонкой. Дѣйствіемъ аланина полученный продуктъ былъ переведенъ въ *l*-аланинъ. Препарата, какъ послѣднее опредѣленіе уд. вращенія, содержалъ значительное количество примѣсы.

l-бензоил-аланинпропионова кислота.

Мы готовили препаратъ по второму способу. 50 г. *o*-бензоил-аланина и 118 г. содержащаго кристаллизационную воду бруттово раствора были при нагреваніи въ 240 г. воды. Въ теченіе 17 часовъ выдѣлилось изъ раствора 118 г. кристалловъ. (N 1).

Маточный растворъ, полученный при этомъ, обогатить была литерой А.

¹⁾ E. Fischer и O. Warburg, A., 346, 169.

Растворы кристаллоз (№ 1) в 150 г. горячей воды дали при 15-ти часовом стоянии на холоду 70 г. кристаллоз (№ 2).

Маточный раствор, полученный при этом, был обозначен литерой В.

Кристаллы № 2 были растворены в 70 г. горячей воды. По истечении 15 часов выкристаллизовалось 52 г. флуоридной соли *l*-бензоил-алюминия. Соль была перекристаллизована 4 раза. Чистый продукт был растворен в 150 г. горячей воды, раствор осадился 80 сс. нормального раствора йодной кали, охлаждая до 0° и отосади от осадка брусника. К фильтрату было прибавлено 80 сс. нормального раствора соляной кислоты, и полученная жидкость сильно огулила при уменьшенном давлении и температуре в 45—50°. Полученная твердая масса, перекристаллизованная из воды, дала 10,5 г. бляшки, кристичка, срединея дружики эластичность, с температурой плавления в 148—149°. После вторичной кристаллизации температура плавления осталась прежней. Это же число дано в у Fischeга.

XVII. 1.2082 г. воздушно-сухого вещества потерял при 105° лишь 0,0096 г.

XVIII. 0,2224 г. вещества дала 14,4 осн. N при 15° и 746 мм.

	Найдено.	Вычислено для
	XVIII	$C_{10}H_{10}O_2N$
N	7,55%.	7,27%.

При определении растворимости найдены следующие цифры.

XIX. 67,684 г. раствора дали при 7-ми часовом выделении 0,8838 г. высушенного при 103° остатка.

XX. 69,239 г. раствора дали при 24-ти часовом выделении 0,9336 г. высушенного при 103° остатка.

XIX XX

100 г. воды растворено.		
1 г. <i>l</i> -бенз.-алюминия	1,34 г.	1,36 г. <i>l</i> -бенз.-алюм.
растворенна в	74	73 частях воды.

Для полученного препарата было определено угл. значение по прибору Landolt Lippich'a с профинансированием оптики. Для определения служило 3 источника света:

1) Гипсовый диск для преломленного света; в камере собственного фильтра в приборе находилась камера, наполненная 9% раствором двуазотистого кали в 8 см. толщиной. 2) Ртутная лампа Siedentopf'a из мастерской С. Zeiss'a, которая включалась в цепь постоянного тока в 110 вольт и при 7—8 амперах дала весьма сильную желтую дугу; при использовании полого светового фильтра системы Zeiss'a (ширина от дюриниевого стекла, наполненного раствором двуазотистого кали), в многократных линиях ртутной лампы дуги задерживаются, по указаниям фирмы Zeiss'a, все линии, кроме желтой линии $\lambda = 546$ мк; в действительности, однако, очень слабо, что для целей polarization получившейся свет можно считать однородным. 3) Та же ртутная лампа с фильтром для синего света (ширина, одна сантиметр которой состоит из синего стекла, наполненного раствором азурина) дала однородный свет, соответствующий $\lambda = 436$ мк. При определении угла преломления установка анализатора производилась (по 2—3 раза) с одной стороны на исследование больше светлой, с другой — на исследование больше

теплой средней полосы. При этом наибольшая разница между крайними значениями тосы и другого ряда была при нагревоме света 0,020° (поляризатор устанавливался на 5°), при охлаждении света, даваемого еще более благоприятное освещение и возмущением устанавливали поляризатор на 3°, наибольшая разница составляла 0,015°, обмывавшее же различие было 0,000 — 0,010°, синий свет давал лишь весьма слабое освещение, так что поляризатор приходилось ставить на 10—20°, а так как из-за тому же глазу гораздо больше чувствительны к этому участку спектра, так и поэтому, а из-за особенности из-за зеленого цвета, то различия между окрашенными отсветами угла вращения были весьма значительными и составляли даже несколько десятых долей градуса; таким образом определения удельного вращения для синего света имеют лишь приблизительное значение.

XVI. 1,9611 г. ³) *l*-бензоил-аланина растворены в 10,0 cc. 1,0059 — норма раствора этого сахара (вычислено для молекулярного количества аланина: 9,92 cc.), в растворе добавлено вода. Плотность раствора = 19,3995 г.; n_D^{20} = 10,109³); раствор профинировали; D_4^{20} = 1,0413; n_D^{20} = 10,527³); l = 1 dm; α найдено для длины D = — 4,000°, для $\lambda_{\text{крас}}$ = — 4,730°, для $\lambda_{\text{син}}$ = — 8,78°.

$[\alpha]_D^{20}$ = — 38,0°; $[\alpha]_{\text{крас}}^{20}$ = — 44,9°; $[\alpha]_{\text{син}}^{20}$ = — 83,1°.

$[M]_D^{20}$ = — 73,4°; $[M]_{\text{крас}}^{20}$ = — 88,7°; $[M]_{\text{син}}^{20}$ = — 160,5°.

По E. Fischer'у (l. c.) для *l*-бензоил-аланина $[\alpha]_D^{20}$ = — 37,4°.

Бромидная соль *l*-бензоил-аланина кристаллизуется в водном растворе.

³) При определении угла вращения употреблялся способ двойного изображения, а свет проходил в поперек.

l-аминопропановая кислота.

Получение *l*- и *d*-аланинов из соответствующих бензоильных производных было нами закончено прежде, чем появилась работа E. Fischer'а⁴), из которой авторы указывают на то, что при нагревании соответствующих аланинов с соляной кислотой происходит частичная расщепления соответствующих аланинов. Так как перед это свойство соответствующих бензоил-аланинов не было еще известно и так как мы, следовательно, больше расщепления бензоильных производных, приехали больше продолжительное нагревание с соляной кислотой, чем это указывало на опытах Fischer'а, то нами препараты *l*- и *d*-аланинов получены в значительной степени раздельно.

Для получения *l*-аланина *l*-бензоил-аланин кипятили с 5-аринной кислотой 20°, соляной кислотой в продолжение 7 часов (Fischer нагревал свет *l*-бензоил-аланина с соляной кислотой 5 часов при 100°). Для удаления бензоильной кислоты оставили жидкость выветриваться в эфире, который вымыли также и оставшейся канальными (св. $\frac{1}{2}$ части) бензоил-аланина.

Водный раствор хлоридата аланина кипятили с гидратом окиси свинца, а отфильтрованную жидкость подвергали действию сероводорода. По удалении сернистого свинца фильтровали, промывали бензоильной жидкостью для до достаточного сгущения *l*-аланина. Как показано определением вращения, препарат содержал значительную примесь *d*-аланина.

⁴) В. 28,60.

XXII. 1,2309 г. вещества было растворено в воде, и к раствору прибавлено моноклассное количество соляной кислоты (13,93 ос. 0,99103 — норн. кислоты); весь раствор = 22,6359 г.; $\rho = 5,438\%$; $d_{40}^{20} = 1,0234$; $l = 2$ dm, $\alpha_D^{20} = -1,380^\circ$; $\alpha_{546}^{20} = -1,658^\circ$; $\alpha_{589}^{20} = -2,9^\circ$. Отсюда вычисляются $[\alpha]_D^{20} = -12,4$; $[\alpha]_{546}^{20} = -15,1^\circ$, $[\alpha]_{589}^{20} 26^\circ$, тогда так же по E. Fischer'у (I. с.) для 10% водного раствора хлористого l-аланина $[\alpha]_D^{20} = -10,3$, и для аланина, входящего в состав хлористой соли $[\alpha]_D^{20}$ вычисляется отсюда = $-14,5^\circ$ при $\rho = 7,1\%$.

Для освобождения от примеси x-аланина вещество было трикратно перекристаллизовано из воды. Оказалось, что значительное количество примеси все еще осталось, так как соляной раствор недостаточен сильно вращать плоскость поляризации.

XXIII. 0,6787 г. l-аланина растворено в 7,63 ос. (моноклассное количество) 0,99103 — норн. соляной кислоты. Весь раствор = 8,4252 г.; $\rho = 7,998\%$; $d_{40}^{20} = 1,0317$; $l = 1$ dm, $\alpha_D^{20} = -1,130^\circ$; $\alpha_{546}^{20} = -1,480^\circ$; $\alpha_{589}^{20} = -2,7^\circ$. Отсюда вычисляются $[\alpha]_D^{20} = -13,70^\circ$; $[\alpha]_{546}^{20} = -16,74^\circ$; $[\alpha]_{589}^{20} = -33^\circ$.

Следовательно, хотя вода трикратно кристаллизиции полученного нами l-аланина вещество оказалось значительно чище, чем до кристаллизации, оно все еще содержало около 6% примеси рацемического аланина. По недостатку вещества мы, к сожалению, не могли подвергнуть вещество даль-

нейшей очистки путем кристаллизации из воды до совершенного удаления примеси r-аланина.

l-аланин прекрасно кристаллизуется из больших количеств. Небольшой слоник излуч. Кристаллизованной воды не содержится. При быстром нагревании превращ. по Fischer'у χ при 297° превращается в рацемизм.

XXIV. 0,5164 г. воднато-сухого вещества, поставленного над сухой кислотой, не потерял ни капли, при 106° она потерял 0,0019 г.

XXV. 0,3058 г. вещества дано по способу Дюклоа 41,7 ос. N при 17° и 755 мм.

	Найдено	Вычислено для
	XXV	C ₃ H ₇ NO ₂
N	15,68%	15,75%

XXVI. 16,551 г. раствора дано при 7-часовом выделении 2,4655 г. аммиака при 106° остатка.

XXVII. 14,597 г. раствора дано при 24-часовом выделении 2,2035 г. аммиака при 106° остатка.

XXVIII. 100 г. воды растворяют при 25° 17,5 г. 17,8 г. l-аланина.

l г. l-аланина растворяется в 5,7 г. 6,6 г. воды.

Слаб., растворимость l-аланина больше, чем рацемического.

Хлористый соль l-аланина получен E. Fischer'ом из вод. тонких былинных иодолетк.

d-Бензойль-аминопропионовая кислота.

Маточные растворы, обозначенные литерами A и B (стр. 29), были сняты вместе, осаждены 250 ос.

нормального раствора йодного калия и сильно охлажден. По указанию брусина отсысываемая и по прибавлении к фильтрату 250 cc. нормального раствора соляной кислоты, кислотность была сильно снижена под уменьшением давления пара $t_{\text{пр}}^{\text{н}} = 45-50^{\circ}$. Выделившееся при этом твердое вещество было перекристаллизовано. Получилось 23,5 г. кристаллов, которые содержали лишь ок. 76% *d*-бензоилаланина, так как определено преломление для следующей смеси: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +26,8$, тогда как для чистого *d*-бензоилаланина $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +37,13'$ по Fischer'у.

Для анализа взвесил равнечесного соединения 22 г. вещества было растворено с молекулярным количеством стрихнина в 525 г. горячей воды и выделялось по охлаждении стрихниновая соль перекристаллизована 4 раза. Получилось 58 г. стрихниновой соли в виде больших кризмантевых кристаллов, очень хорошо образованных.

Для того, чтобы узнать, достаточно ли уже чиста стрихниновая соль, часть ее для анализа стрихнина была разложена йодным калием. Полученный при этом *d*-бензоилаланин содержал еще примесь равнечесного, так как определение преломной показало, что $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +36,9$. Стрихниновая соль бензоилаланина была перекристаллизована поэтому еще 4 раза. Приготовленный так чист бензоилаланин оказался теперь совершенно чистым. Определение преломной показало, следующее:

XXVIII. 1,241 г. вещества растворены в молекулярном количестве (6,30 cc.) 1,0059 норм. раствора йодного калия с добавлением избыточного количества воды. Виср. раствора = 12,9078 г.; $\rho = 0,618\%$; $d_4^{15} = 1,0389$; $x_{\text{D}}^{15} = +3,725'$; $\alpha_{\text{D}}^{15} = +4,400'$; $\alpha_{\text{D}}^{20} = +8,34'$. Следовательно,

то, удельное преломление *d*-бензоилаланина вычисляется: $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = +37,3'$; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +44,9'$; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +83,5'$, т.-е., как и для *l*-принадлежащего ему абсолютного значения, чьим значением E. Fischer'ом (+37,13') является.

Вращательная дисперсия для *d*-и *l*-бензоилаланина и для *l*-аланина определяется таким образом нормальным, т.-е. раствором $[\alpha]$ вычисляется с уменьшением длины волны света.

Препарат является при 148-149°. Кристаллы его имеют такой же мат. блеск и кристаллы *l*-бензоилаланина.

XXIX. 0,3942 г. дали по способу Даниэля 25,1 cc. N при 16° и 746 мм. давлением.

	Найдено	Вычислено для
	XXIX	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$
N	7,28%	7,27%

d-аминопропионовая кислота.

Получена из *d*-бензоилаланина точно так же, как и его левый изomer *l*-бензоилаланина. Кристаллизуется так же, как *l*-аланин. Вкус амбальский.

XXX. 0,5911 г. вещества растворены в молекулярном для 1 молекулы количеством (6,72 cc.) 0,99103-норм. соляной кислотой. Виср. раствора = 7,4216 г.; $\rho = 7,992\%$; $d_4^{15} = 1,0345$; $\alpha_{\text{D}}^{15} = 8,286'$; $l = 1$ dm; $x_{\text{D}}^{15} = +1,060'$.

След., $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = +12,8'$ т.-е. *d*-аланин содержит около 12% примеси *l*-аланина, от которой его нельзя было очистить по недостатку вещества.

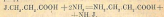
Таким образом и *d*-бензоилаланин, подобно его левому, при разложении соляной кислотой, дает аланин, отчасти подвергшийся рацемизации.

β-АМИНОПРОПИОНОВАЯ КИСЛОТА.

(β-аланин).



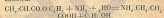
О способах приготовления β-аминопропионовой кислоты существуют многочисленные указания. Впервые ее получил Нейма ¹⁾ действием аммиака на β-оксипропионовую кислоту при высокой температуре.



В качестве побочного продукта при этом получается диэтиламидовая кислота, отделение которой невозможно затруднительно. Существенное улучшение внес в этот способ Майдер ²⁾, который оставляет раствор β-оксипропионовой кислоты в аммиаке на несколько недель при обыкновенной температуре, при чем образование диэтиламидовой кислоты не наблюдается.

Ноодверг и Ван-Дорп ³⁾ получили β-аланин, действуя бромом и йодом кали на сукцинимиды. В качестве промежуточного продукта образуется соль формулы $\text{CO}(\text{NKBr})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, а эта последняя от действия йода кали переходит в β-аланин: $\text{CO}(\text{NKBr})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} + 2\text{KI} = \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{KBr}$.

Вендер ⁴⁾ добыл синтетическую винно-кислоту действием аммиака на этиловый эфир янтарной кислоты:



¹⁾ Z., 186, 35. ²⁾ B., 8, 1902, 7. ³⁾ B., 19, 2.

⁴⁾ G., 19, 437.

Получен сравнительно чистой, различие методов получения β-аланина, Нейма ¹⁾, работа которого была изначальна, тогда синтез β-аланина был нами уже закончен, после чего мы только приобщили к выводу, что наиболее удобным было считать способ Ноодверга и Ван-Дорпа.

Кроме вышеупомянутого Нейма из своей работы приводит следующие способы получения и случая образования вторично-кислотных солей.

Енгельс — конденсацией цианоксистой кислоты с пирином и строний кислотой: $\text{CN}\cdot\text{CH}_2\text{COOH} + 2\text{H} = \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

Штеглица и Ленгфельд — аммонолиз сукцинимидов с металлами натрия и металлами щелочей, при чем получается металлический эфир карбоксимидов — пропионовой кислоты: $\text{CH}_3\text{COO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, который, для переноса в β-аланин, подвергается с помощью кислоты в этиловый эфир.

Левковича — аммонолизом β-нитропропионовой кислоты: $\text{NO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ пирином и строний кислотой и Ресманга — β-нитропропионовой: $\text{OH}\cdot\text{N}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ амальгамой натрия на атмосфере углекислого газа.

Даркс, в статье Нейма упоминается работа Вейделя и Вейтхагера, которые, действуя на этиловый эфир соли кислоты, получили желтый кристаллический β-аланин.

Примечательно Нейма о том, что при получении β-аланина аммонолизом сукцинимидов и этилового эфира β-оксипропионовой кислоты оказалась неудачей. К. Фишер и В. Ленча ²⁾ добились препаратом метилэтилового моче-серина $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ йодисто-аммиачной кислотой из

¹⁾ Lieb., 282, 625. ²⁾ B., 38, 379.

литровую колбу было положено 66 г. йода, и к нему прилить раствор 10 г. желтого фосфора из безводного фосфата сферикулера. Масса тотчас всплыла и на дне колбы образовались прозрачные зерна трех-иодистого фосфора. От максимального при реакции йода сферикулера улетучивался. Остаток его удалялся погружением колбы в горячую воду. Когда йодная аккумуляция пробой с 2 отверстиями. В одно из них ставилась воронка с праном, в другое кончик широкой трубки, около 1 сантиметра из диаметра, вставленной в воду, прямые углы в виде буквы п. Другой кончик трубки погружался на 1 сантиметр в воду, шланговую привинчив до половины его объема. Через воронку наливался в колбу 60 г. глицериновой кислоты, приготовленной по способу Mulder-а, и крышка быстро закрывалась. Реакция начиналась через несколько минут, для чего иногда требовалось погружать колбу на некоторое время в горячую воду, и проходила чрезвычайно бурно ¹⁾. В промежутки переключался водный водород и переключалось некоторое количество свежего бурой окисленной кислоты. V. Meyer (l. c.) пишет, что он жидкость есть водный спирт. Содержание колбы достигло нагретости, пока еще продолжалась выделение водного водорода. В реакционной колбе оставалось, по окончании реакции, густая красно-бурая жидкость, которая еще горячей выливалась в стаканчик. Когда жидкость остывала, она закристаллизовывалась. Образовавшиеся чешуйчатые кристаллы отделялись отстоявшимся и перекристаллизовывались из воды. По-

1) Выделение этого бурно протекало, чтобы газозаполненная трубка была достаточно широкой диаметра. В первом случае, так была почти полностью погружена трубка, колбу от шланга вынималась только лезвием из прореза.

лучшая смесь желтоватая, почти бесцветная чешуйки β-иодированной кислоты с подвешенной 7-ой фракцией: из 81—82%.

Прокристалление β-лигнола.

Остаток первой, 23,7 г. β-иодированной кислоты и 21,9 г. фталонитрил-салици подвергались из объемистой колбы испарению при 160° в продолжение 3 часов. По охлаждении масса была выжата водой и выгнана выпаром до кристаллизации. Для очищения продукт был перекристаллизован. Полученные фракции имелись в том, плавились при 236—237°. Выделю ожидаемого фталонитрил-салицила получаем таким образом фталонитрил. Определение звеста подвешенно в воде.

XXXI. 0,4850 г. вещества, высушенного до постоянного веса, дали при сжигании 40 cc. N при 16° и 768 mm.

	Найдено:	Получено для
	XXXI	C ₈ H ₆ NO ₂
N	9,66%,	9,54%,

Таким образом, при указанных условиях фталонитрил-салици, вероятно, реагирует не с йодом, а с карбоксильной группой.

Остаток второй, 300 г. бромистого олефина и 100 г. фталонитрил-салици нагревались из объемистой колбы в продолжение 9 часов при температур 150—170° в масляной бане. Когда температура смеси повысилась до 100°, от нее был отделан избыток бромистого олефина при помощи водных паров. В колбе вод. слоек воды выливался маслянистое вещество, которое по охлаждении превратилось в кристаллическую массу. Масса была перекристаллизована из спирта, и придала извлеченным кристаллам, углерода. По

удаления растворителя осталось 80 г. бромцифталдинда $C_8H_5CH_2N : C_6H_4O_2$.

20 г. полученного вещества были растворены в 150 г. 98° азотной, и в раствору прибавлено 10 г. цианстого калия, растворенного в 20 г. воды. Смесь кипятилась в пробирке с часовым холодильником в продолжение 2^{1/2} часов, после чего спирт был отогнан, оставшаяся жидкость разбавлена водой для растворения выдвигавшегося при реакции бромистого калия, и полученная водная жидкость выдвигала эфиром. Эфирная жидкость взята, по удалении растворителя, небольшое количество спиртообразной жидкости бурого цвета, из которой осаждаемого соединения циан-цифталдинда не оставалось.

Тот же отрицательный результат получился при восстановлении большого раствора цианстого калия в спиртовом растворе бромцифталдинда в указанных количествах при обыкновенной температуре.

Отрицательный результат при аналогичных условиях получил и Gabriel¹⁾: при кипении бромцифталдинда с цианстым калием в смеси спирта и воды сущимая кислота увеличилась, и цианстый калий действовал, как калий.

Очень вероятно. Какъ упомянуто выше, мы для получения β-аланина пользовались способом, предложенным Mulder²⁾, с некоторыми лишь отступлениями.

Въ 2 литрахъ аммиака, нагретого при обыкновенной температуре³⁾, было растворено 100 г. β-изопропионовой кислоты. Раствору оставалось при обыкновенной температуре почти сутки. Раствору были затемъ выпарены до густоты сиропа, и въ вакуу прибавлен спирт до техъ поръ, пока образовалась

¹⁾ Н. 21, 225.

аммиакъ жуть при понижении жидкости больше не исчезала, такъ требовалось около 5 объемов спирта. Выдвигавшееся маслянистое вещество въ течение сутокъ кристаллизовалось. Кристаллы были тщательно промыты спиртомъ, по удалении которого растворены въ возможно маломъ количестве воды и вновь осажены спиртомъ. Получилось 14 г. кристалловъ β-аланина (1-й порція).

Спиртъ, послужившій для осажения β-аланина, былъ отогнанъ, остатки разбавлены водой, и жидкость прокипятили съ избыткомъ гадрицы азоты смеси до техъ поръ, пока отфильтровалась гадрица, выдвигавшая жидкой жидкостью, по запаху болѣе осадка отъ азотно-цианого серебра. Смѣсь была профильтрована, остатки 4 раза промыты горячей водой, фильтратъ осаждалъ спиртомъ, и, по удалении спирта, смеси, сгущены до весьма малого объема. Изъ полученной такимъ образомъ жидкости была прибавлена спиртъ до образования незначительной при выбалтывании муть. Выдвигая при этомъ до испаренія и по охлажденію 4 сутокъ. Спиртъ былъ тогда удаленъ аммиакомъ и остатокъ оставался въ аммиаке, какъ сиропъ густоты. Черезъ довольно долгое время масса кристаллизовалась. Кристаллы были отогнаны, многократно промыты спиртомъ и, когда спиртъ удаленъ, растворены въ возможно маломъ количестве воды и вновь осажены спиртомъ. Получилось 6,5 г. кристалловъ. Эта вторая порція продукта была соединена съ первой, и обѣ порціи перекристаллизованы изъ воды. После этой обработки получается 46^{1/2} г. беспримесного аланина.

XXXII. 1,4324 г. жидкого-сиропого вещества потеряли при измереніи при 110° до постоянного веса 0,0008 г.

XXXIII. 0,1861 г. вещества дала, при сожже-

тин по способу Dumas, 25,8 осм. X при 19° и 767 мм.

Найдено	Вычислено
XXXIII	для C, H, NO,
N 18,82%	15,76%

При определении растворимости

XXXIV. 11,341 г. раствора дали осадк 7 мг. осадка кабальтатами—6,2182 г. остатка.

XXXV. 13,188 г. раствора дали осадк кабальтатами из течения 24 часов 4,0688 г. остатка.

	XXXVI	XXXV
100 г. воды роста при 25,0, — 85,2 — 85,4 г.		
β -аланина		
или 1 часть аланина раствор. в 1,174 — 1,170 ч. воды.		

По Holm'у в разведенном этиловом и метиловом спиртах β -аланин растворяется трудно, в абсолютном спирте, эфире и ацетоне почти нерастворим. Реакция раствора на лакмусовую бумажку средняя.

Вкус сладковатый.

Что касается температуры плавления, то об этом существует противоречивые сообщения. По Heintz'у (l. c.) β -аланин при нагревании до 170° не плавится, а возгоняется. Kneissl'у утверждается, что β -аланин не плавится при нагревании до 220°, но возгоняется. По Müllner'у (l. c.) препарат плавится при 180°, если кристаллы получены из воды, а при 190°, если из спирта. У Wendler'a (l. c.) β -аминопропионовая кислота плавится при 178°, между тем, так же по Hoober'у и Van-Dorpe'у (l. c.) температура плавления β -аланина равна 196° а по Lengfeld'у и

9) Мюл., 12, 422.

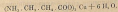
Sfieglitz'у (l. c.) 206—207°. По Gabriel'ю ¹⁾ β -аланин плавится с разложением при 201—203°. E. Fischer ²⁾ дает цифру 195—196°. Притомственный или препарат плавится при 188°. Приходится думать, что в плавлении β -аланина изменяется в зависимости от условий нагревания.

Хлоридосоединения соля β -аланина HCl, NH₄Cl, CH₃Cl, COOH получены Holm'ом (l. c.) из амф. бесцветных кристаллов, плававшихся при 122° (по Lengfeld'у и Sfieglitz'у, l. c.—122,5) легко растворимых в воде, трудно в спирте, нерастворимых в эфире.

Хлоридоаланин соля β -аланина (C₃H₇O₂N), PtCl₄ получены Lengfeld'ом и Sfieglitz'ом из амф. субродектимых дигидратов.

Сульфидоаланин соля β -аланина (C₃H₇O₂N)H₂SO₄ плавится по Lengfeld'у и Sfieglitz'у (l. c.) при 150°.

Медная соль β -аминопропионовой кислоты.



Впервые эту соль приготовил Heintz (l. c.) Способ получения такой же, как и для α -соединения. У амф. получены красновато-буроватые, большие, длинные, призматические, телоскопные, кристаллы до 4^{1/2}, см. длины. При медленном выпаривании раствора образуются тонкая пластинка до 2^{1/2}, см. длины, и до 2 см. ширины. По Heintz'у (l. c.) препарат содержит 5 частей кристаллизационной воды, по Wendler'у—(l. c.)—6.

По амф. кабаритовая медная соль β -аланина на воздухе быстро окисляется.

1) Н., 28, 1682. 2) Н., 36, 4796.

XXXVI. 34,360 г. вещества, отжатого между листами фильтровальной бумаги при вакуумировании до постоянного веса при 100°, потеряла 1,0605 г.

XXXVII. 0,3520 г. вещества дала при сжигании 0,1167 г. CaO .

Найдено	Вычислено
XXXVII	для $(\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{N})_2\text{N}$
Ca	26,47%
	26,52%

При определении растворимости.

XXXVIII. 17,209 г. раствора дали после 7-часового выветривания 1,1806 г. сухого остатка.

XXXIX. 23,048 г. раствора дали после 24-часового выветривания 1,5556 г. сухого остатка.

	XXXVIII	XXXIX
100 г. воды растворяют	6,744	6,749
кислой соли β -аланина,		
или 1 часть сухой соли		
β -аланина раст. в.	1,482	1,481

Никкелевая соль β -аминопропионовой кислоты



При нагревании раствора β -аланина с уксусной кислотой выделяется уксус и получается зеленая жидкость, из которой при достаточной ступени подкисления выпадает голубая, кристаллическая кристаллическая соль β -аланина, трудно растворимая в холодной воде. При продолжительном нагревании серо-оливчатого гидрата никеля с раствором β -аланина Нолм (I. c.) получил никкелевую соль β -аланина из аморфного порошка.

Истиловый эфир β -аминопропионовой кислоты



Получил Franchimont¹⁾ и Friedmann²⁾ отп. (I. c.) Витеры под давлением в 15 мм. при 58° $\text{P}^{\text{H}_2\text{O}} = 1,03161$.

Характерная соль метилового эфира β -аланина представляется собой чешуйки, плавающие при 94—95° (Laudsöl и Stöglitz—I. c.).

Этиловый эфир β -аминопропионовой кислоты



Получил как и точно так же, как и соответствующее соединение α -аланина. Прозрачная жидкость с запахом, напоминающим запах α -соединения, но различаемая от него. Кипит при 56,7—57,3° под давлением в 3,5 мм. При перегонке собраны 3 фракции. Во 2-ой (главной) фракции определено содержание воды по Kjeldahl-ю.

XI. 0,3018 г. вещества дали анализ из колесиков, соответствующий 0,035321 г. N.

Найдено	Вычислено для
XI	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}$
11,77%	11,99%

В той же фракции определены уд. м. и показатель преломления. $D_4^{20} = 0,9971$; $D_4^{25} = 0,9907$; $n_D^{20} = 1,4305$; $n_D^{25} = 1,4268$ Молеку-

¹⁾ Для 3-ей фракции $n_D^{20} = 1,4290$; для первой фракции = 1,4271.

дрное преломление=30,38 гер.—30,12; по атомным рефракциям оно вычислено=30,49. Средняя дисперсия $n_p - n_d = 0,0084$ гер. 0,0077.

Эфирный эфир β -амина по Curtius'у и Müller'у по дате диастромирования.

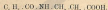
Характерная соль аммониевого эфира β -амина по Curtius'у и Müller'у (l. c.) при 68—69°, Weidel и Röltner изв. по статье Curtius'а и Müller'а) приводить к-ру плавления: 69—71°, Longfeld и Stieglitz (изв. по той же статье)—65,5°.

Амид β -аминопропионовой кислоты



Получен Franchimont'ом и Friedmann'ом (l. c.) тем же, как и соответствующее α -соединение. Плав. выжилился при 41°, легко растворим в воде, метиловом и этиловом спиртах. На воздухе медь окисляется углекислоту и воду и раскисляется.

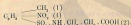
β -бензоил-аминопропионовая кислота



Протокол Полин'ом (l. c.) по способу Schotten-Baumann'а. Способ Vamberger'а (забавляемо с двузамесным цинком) оказался непригодным. Из воды кристаллизуются в виде бесцветных пластинок, плавающие при 120°. В воде растворяется трудно, в спиртах, эфире, ацетоне — трудно, в хлороформе — трудно.

У В. 37.176

4-нитро-толуол-2-сульфо- β -аминопропионовая кислота



В стеклянку, емкостью в 300 г., растворено было 10,5 г. нитро-толуол-сульфо-хлорида из небольшого количества эфира. Соль была прибавлена раствора 2 г. β -амина из 90 г. нормального раствора 2-хлора натрия из 4 приемов—каждый раз по 22,5 г. Перед прибавлением новой порции щелочной жидкости, соль ионизировалась сильным забавляем из провоза 1 $\frac{1}{2}$ часа. Забавление продолжалось всего 6 часов. Перемешивание делалось вorksку, смесь разбавилась из 2 слои: эфирный и водный. Водный слой был слит из стакана и осадок забавляем солевой кислоты. Выделилось желтоватое вещество, которое через приблизительно часок закристаллизовалось. При перекристаллизации из воды получились длинные иглы, плавающие при 159°.

II. 1,0602 г. воздушно-сухого вещества потеряли при 110°—0,0096 г.

III. 0,1979 г. вещества дали по способу Динка 17,5 сл. N при 22° и 749 мм. давления.

Найдено	Вычислено для
III	$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_2$
N 9,79%	9,75%

III. 79,779 г. раствора дали после 7-часового забавляем 0,0400 г. сухого остатка.

IV. 78,096 г. из раствора дали после 24-часового забавляем 0,0958 г. сухого остатка.

LIII. LIV.

100 г. воды растворить 0,500 0,049 г. вещ.
или 1 г. препарата „ в 200, 204 г. воды

β-нафталин-сульфо-β-аминопропионовая



Этот препарат получается или тем же путем, как и предыдущий из β-амина и β-нафталин-сульфо-хлорида. Пластинки с сильным серебристым блеском, без запаха, горючего вкуса, плавления при 140°—141°.

LIV. 1,3054 г. водородно-сухого вещества потерял при 105° 0,0010 г.

LVI. 0,4583 г. вещества дали 20,4 сс. N при 16° и 754 мм. давления.

Найдено	Вычислено
LVI	для C ₁₈ H ₁₂ O ₄ N ₂ S
N 5,20%	5,00%

LVII. 85,555 г. раствора дали после 7-часового выветривания 0,0190 г. сухого остатка.

LVIII. 77,193 г. раствора дали после 24-часового выветривания 0,0182 г. сухого остатка.

LVII.	LVIII.
100 г. воды растворить	0,023 0,025 г. вещ.
или 1 г. вещ.	„ в 4248 4000 г. воды.

α-β-фенил-уреидо-β-пропионовая кислота



Впервые получено Hoogewerfomъ и Van

Doogromъ ³⁾. Мы готовили препарат по общему способу, предложенному Райнсомъ ⁴⁾ для приготовления фенил-уреидо-кислоты. 2,83 г. фенил-амината и 2,38 г. β-амина, растворенного в 20,8 г. 6% раствора калия хлорида добавлялись в продолжение двух часов почти до полного исчезновения запаха фенил-амината. Такт смесь разбавлялась саморазводилом, пока и слабо, то ставилась с жидкостью время от времени охлаждалась холодной водой. Зарядок жидкость была профильтрована и фильтрат осаждался небольшим избытком одной кислоты. Выделилось амальгамное вещество, которое в течение 12 часов закристаллизовалось. Для очищения вещество было перекристаллизовано из воды. Получились блестящие пластинки, плавились при 169°. Hoogewerf и Van Doog дают цифру в 170—171°. E. Fischer и Leuchs—173° ⁵⁾.

LIX. 1,5199 водородно-сухого вещества при 108° потеряли 0,0028 г.

LX. 0,2606 г. вещества дали по способу Dumas 32,3 сс. N при 21° и давшие в 756 мм.

Найдено	Вычислено для
LX	C ₁₈ H ₁₂ O ₄ N ₂
N 13,60%	13,49%

Въ водъ и эфиръ фенил-уреидо-пропионовая кислота растворяется легко, въ алкоголь трудно. Кальциевая и серебряная соли исследованы Hoogewerfomъ и Van Doog-омъ (с. с.) Первич метель видъ маленьких игольчатъ, вторич—аморфная.

³⁾ B. 9, 46.
⁴⁾ B. 23, 874.
⁵⁾ B. 26, 3756.

Фениль-гидроурасиль-алантинъ.

алантинъ-фениль-мочевина



Подвергая предыдущее соединение действию хлористого алюминия при высокой температурѣ, Поогенгоф и Уай Догер (l. c.) получили нейтральное вещество въ формѣ шпательки или таблетики, трудно растворимое въ водѣ, плавящееся при 231—234°.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

Совокупная растворимость α -алантина и его соединений съ тѣми же свойствами β -соединений, им можно кристаллизовать следующие. Растворимость β -соединений—большая, чѣмъ растворимость соответствующихъ α -соединений. Что же касается температуры плавленія, то тутъ никакой правильности не замѣчается. Бензойное и пфталиль-сульфо-соединеніе α -алантина плавятся выше, чѣмъ тѣ же производныя β -алантина, между тѣмъ какъ для пфталиль-сульфо- и антрациль-фениль-производныхъ производныхъ замѣчается обратныя отношенія: алантинныя производныя α -алантина плавятся ниже, чѣмъ β -алантина. Въ фениль-производныхъ производныхъ температуры плавленія почти совпадаютъ. Какъ β -алантинъ, такъ и его мѣдная соль кристаллизуется трудно съ соответствующихъ соединений α -ряда, но выдѣляются въ значительно болѣе крупныхъ и лучши образованныхъ кристаллахъ, кристаллы оптически дѣятельныхъ алантинномъ шпательке гораздо крупнѣе кристалловъ γ -алантина.

Слѣдуетъ отметить также различіе между этими двумя цифрами, которая дается различными авторами для температуры плавленія β -алантина. По Wenderg'y (l. c.), напр., препаратъ плавится при 178°, а по Longfeld'y и Siloglitzy (l. c.)—при 206—207°. Возможно, что различіе это должно быть объяснено неоднородностью веществъ, при которыхъ сдѣланы температурныя измѣренія.

Обращает на себе внимание факт равномерной отщепки дигидратного алюминия при отщеплении их путем нагревания соответствующего бензоаль-алюминия с соляной кислотой. На 1 часть бензоаль-алюминия E. Fischer ⁵⁾ взяли 5 частей соляной кислоты. Смесь нагревалась при 100° в продолжении 5 часов. Оказалось, что около $\frac{1}{2}$ части итакже *l*-бензоаль-алюминия осталась не распавшейся, а некоторая часть отщепившегося *l*-алюминия перешла в негидратный. Для освобождения полученного продукта от примесей *r*-алюминия, упомянутой авторь, из другой жёстк ⁶⁾, многократно кристаллизовали вещество из воды. Сколько жёстко рств. производилась операция не указано. Мы расплавили бензоаль-алюминия смешением с 5 частями 20% соляной кислоты из продолжение 7 часов, при чем почти все количество бензоаль-алюминия подверглось распаду. Полученные при этом препараты остались после кристаллизации из воды совершенно еще значительную примесь *r*-алюминия; для *l*-алюминия ок. 15%, для *d*-алюминия — ок. 20%. Троекратной кристаллизацией *l*-алюминия удалось удалить совсем лишь настолько, что оно содержало 6% примесей. Так же также отщепился дигидратный алюминий довольно легко растворим в воде (для *l*-алюминия растворимость определяем нами при 25° в 17 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{100}$); потеря вещества при кристаллизации очень велика.

Возможно, что при иных условиях распавления отщепится дигидратного бензоаль-алюминия соляной кислотой — ином количеством соединений ионных веществ, иной концентрации соляной кислоты, иной температурь и т. д. — можно было бы достигнуть лучших результатов, чем те, которые

⁵⁾ В. 32, 2454.

⁶⁾ В. 36, 464.

приведены выше. Описание наиболее выгодной комбинации таковых условий является во ввиду упомянутого весьма желательным. Препятствием дисперсии *l*-алюминия во ввиду хлористой соли, *l*-и *d*-бензоаль-алюминия оказывается нормальное.

Этикетке эфира α -и β -алюминия представляется собой соединение со свойствами спиртных жёсткостей. Молекулярная рефракция их нормальна. Удельный жёстк и показатель преломления эфира β -алюминия несомненно выше, чем эфира α -алюминия.

ПОЛОЖЕНИЯ.

1. Оптически деятельные алмазы имеют гораздо более крупные кристаллы и легче растворяются, чем рацемический.
2. β -алмазы и его соединения растворяются легче и выдвигаются из более крупных кристаллов, чем α -алмазы и его соединения.
3. При соответственной температуре плавления α -алмаза и его производных с соответствующими соединениями β -алмаза высокой провильности не изменяется: во некоторых случаях α -соединения являются выше, чем β -соединения, во других — наоборот.
4. Желательно описание наиболее выгодной комбинации условий для расщепления оптически деятельных бензоил-алмазных солей азотной кислотой.
5. Для решения проблемы о химической природе бинарного азотно-алмазного соединения необходимо изучение свойств алмазо-алмазов и их производных.
6. Правильно поставленная задача по химии представляется собою прекрасную школу для алмазов, алмазовидных соединений себя фармацевтической деятельности.

N 12809.

№ 12809
НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
1-го Харьк. Унив. Закарпатя