

Um die Einwirkung der Salzsäure zu steigern, erhitzte ich das quartäre Chlorid mit der fünffachen Menge bei 0° gesättigter Salzsäure auf 150° im Einschlußrohre 4 Stunden lang. Der schwach bräunlich gefärbte Inhalt der Röhre enthielt aber auch jetzt das unveränderte quartäre Salz, das durch Umwandlung in das Pikrat und Goldsalz erkannt wurde.

79. August Albert:
Über einige Abkömmlinge der ϵ -Amino-capronsäure.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 28. Januar 1909.)

Letzthin¹⁾ haben S. Gabriel und J. Colman gelegentlich ihrer Arbeit über ein ϵ -Aminoketon eine von mir ausgeführte Darstellung der ϵ -Phthalimido-capronsäure, $C_8H_4O_2:N(CH_2)_5.CO_2H$, kurz mitgeteilt.

Das Verfahren besteht darin, daß δ -Phthalimidobutyl-malonester, $C_8H_4O_2:N(CH_2)_4.CH(CO_2C_2H_5)_2$ zur entsprechenden Säure verseift und aus ihr durch Schmelzen 1 Mol. Kohlendioxyd abgespalten wird.

Zur Ergänzung der damaligen Angaben diene Folgendes:

δ -Phthalimidobutyl-malonester,
 $C_8H_4O_2:N(CH_2)_4.CH(CO_2C_2H_5)_2$,

der bisher nur in unreinem, öligem Zustande bekannt war²⁾, erhielt ich völlig halogenfrei; er erstarrte, bei 150° getrocknet, nach 2 Tagen und bildete, auf Ton gestrichen und aus Petroläther umkristallisiert, spitze Nadeln vom Schmp. 46°.

0.1652 g Sbst.: 0.3806 g CO₂, 0.0963 g H₂O.

$C_{19}H_{23}O_6N$. Ber. C 63.12, H 6.42.

Gef. » 62.83, » 6.52.

Die aus dem Ester durch kurzes Kochen mit Jodwasserstoffsäure (l. c.) entstehende

δ -Phthalimidobutyl-malonsäure, $C_8H_4O_2:N(CH_2)_4.CH(CO_2H)_2$, wird aus ihrer Lösung in Essigester durch Benzol in sternförmig angeordneten Nadeln gefällt, die bei 125° sintern und bei 127° unter Schäumen schmelzen:

¹⁾ Diese Berichte 41, 2015 [1908].

²⁾ S. Gabriel und Th. A. Maäß, diese Berichte 32, 1269 [1899].

0.1568 g Sbst.: 0.3381 g CO₂, 0.075 g H₂O. — 0.1960 g Sbst.: 8.4 ccm N (22°, 761 mm).

C₁₅H₁₅O₆N. Ber. C 85.98, H 4.95, N 4.60.

Gef. » 85.81, » 5.35, » 4.83.

Sie geht beim Schmelzen unter Kohlensäure-Abgabe in ϵ -Phthalimido-capronsäure über.

Da die Ausbeute an letzterer nur 16% der Theorie, bezogen auf den ziemlich schwer zugänglichen Phthalimidobutyl-malonester, betrug, suchte ich einen anderen Weg zur Gewinnung der Säure; er ist im Folgenden beschrieben:

ϵ -Chlor-capronitril, Cl.(CH₂)₅.CN¹⁾, wird erhalten, wenn man 18 g Pentamethylenchlorid mit 8.5 g Cyankalium in 30 ccm Wasser unter Zusatz von 50 ccm Alkohol 7 Stunden lang unter Rückfluß kocht. Dann wird der Alkohol verjagt und das hinterbliebene Öl wiederholt fraktioniert, wobei man einen zwischen 242—250° destillierenden Anteil (6 g = 32% der Theorie, bezogen auf C₅H₁₀Cl₂)²⁾ gewinnt, in dem das Chlorcapronitril enthalten ist. Es wurde ohne weitere Reinigung mit 9 g Phthalimidkalium innig gemischt und eine Stunde lang auf ca. 210° erhitzt, wobei das Gemisch honigartig wurde. Durch Aufkochen mit Wasser von Chlorkalium befreit, blieb das entstandene rohe ϵ -Phthalimido-capronitril, C₈H₄O₂:N.(CH₂)₅.CN, als Öl zurück.

Erwärmst man das Öl mit dem doppelten Volumen konzentrierter Schwefelsäure 10 Minuten auf dem Wasserbade und gießt dann die Lösung in das Doppelte ihres Volumens Wasser, so fällt aus diesem Gemisch (I.) das

ϵ -Phthalimido-capronamid, C₈H₄O₂:N.(CH₂)₅.CO.NH₂, in Schuppen vom Schmp. 158° aus, die sich aus Alkohol umkristallisieren lassen:

0.1493 g Sbst.: 14.2 ccm N (22°, 754 mm).

C₁₄H₁₆O₃N₂. Ber. N 10.79. Gef. N 10.63.

Kocht man das Gemisch (I.) etwa 15 Minuten unter Rückfluß und gießt es dann in Wasser, so fällt die bereits oben erwähnte ϵ -Phthalimido-capronsäure vom Schmp. 107—107.5° aus:

0.1622 g Sbst.: 0.3826 g CO₂, 0.0895 g H₂O. — 0.1769 g Sbst.: 8.56 ccm N (21°, 758 mm).

C₁₄H₁₅O₄N. Ber. C 64.33, H 5.79, N 5.52.

Gef. » 64.32, » 6.17, » 5.38.

¹⁾ Vergl. hierzu J. v. Braun und A. Steindorff, diese Berichte **38**, 177 ff. [1905], die dasselbe Nitril mit Benzoniitril gemischt aus ϵ -Benzoylleucin-nitril, C₆H₅CO.NH.(CH₂)₅.CN und Chlorphosphor erhielten.

²⁾ ca. 34% C₅H₁₀Cl₂ wurden zurückgewonnen.

Die Ausbeute beträgt 4.5 g, d. h. auf rohes Chlorcapronitril bezogen, ca. 40% der Theorie, also auf angewandtes Pentamethylenchlorid bezogen, nur ca. 12% der Theorie¹⁾.

α -Brom- ϵ -phthalimido-capronsäure,
 $C_8H_4O_2N \cdot (CH_2)_4 \cdot CHBr \cdot CO_2H^2$.

2.3 g Phthalimido-capronsäure werden mit 0.1 g rotem Phosphor innigst verrieben, dann mit 1 ccm Brom unter guter Kühlung allmählich versetzt und im Kölbchen mit Steigrohr so lange erhitzt, bis die Bromwasserstoffentwicklung aufhört. Nach 4—5-stündigem Erwärmen kocht man das braune, dickflüssige Reaktionsprodukt mit Wasser auf, bis das Brom verschwunden ist. Die nunmehr farblose, krystallinische Masse krystallisiert man aus einer Mischung von $\frac{2}{3}$ Wasser und $\frac{1}{3}$ Alkohol mehrmals um, wobei die bromierte Säure vom Schmp. 153—153 $\frac{1}{2}$ ° in Krystallkörnern aussießt.

0.1816 g Sbst.: 0.0998 g AgBr. — 0.1952 g Sbst.: 7.3 ccm N (20°, 755 mm).

$C_{14}H_{14}O_4NBr$. Ber. Br 23.51, N 4.13.
 Gef. » 23.01, » 4.23.

Entsprechend der α -Phthalimido- δ -bromvaleriansäure³⁾ dürfte auch die α -Phthalimido- ϵ -bromcapronsäure beim Erhitzen mit Ammoniak Brom gegen Amid austauschen und nach Abspaltung des Phthaläurerestes die α , ϵ -Diaminocapronsäure (*i*-Lysin) ergeben. Doch wurden die Versuche wegen Materialmangel abgebrochen.

¹⁾ Ich habe inzwischen die der Phtalylverbindung entsprechende benzoylierte Säure, d. h. ϵ -Benzamido-capronsäure, $C_6H_5CO \cdot NH \cdot (CH_2)_5 \cdot COOH$, direkt aus ihrem leicht zugänglichen Nitril $C_6H_5CO \cdot NH \cdot (CH_2)_5 \cdot CN$ (J. v. Braun u. A. Steindorff, diese Ber. 38, 169 [1905], vgl. a. 40, 1839 [1907]) in ähnlicher Weise bereitet, wie ich Phtalimidobutyronitril in Phtalimidobuttersäure (ebenda 41, 513 [1908]) verwandelte.

Aus der genannten benzoylierten Säure kann man mit Pentachlorphosphor (anscheinend auch mit Thionylchlorid) das zugehörige Chlorid, d. i. Benzamido-capronylchlorid $C_6H_5CO \cdot NH \cdot (CH_2)_5 \cdot CO \cdot Cl$ gewinnen, und dies läßt sich gleich der entsprechenden Phtalylverbindung zu Synthesen verwenden, z. B. mit Chloraluminium und Benzol umsetzen. Die betr. Abhandlung erscheint demnächst.

Gabriel.

²⁾ Vergl. über analoge Bromierungen von Aminosäuren S. Gabriel, diese Berichte 40, 2647 [1907]; 41, 246, 247, 514, 2016 [1908].

³⁾ E. Fischer, diese Berichte 34, 454 [1901].