

Flüssigkeit aus und liefert nach öfterem Umkrystallisieren aus Alkohol das 2.5-2'.5'-2".5"-Hexamethoxy-triphenylmethan in Form rein weißer Krystalle. Die Substanz ist in Alkohol sehr schwer löslich und schmilzt bei 151°. Ausbeute 1.8 g oder 93 % der Theorie.

0.1994 g Sbst.: 0.5164 g CO₂, 0.1171 g H₂O.

C₂₅H₂₆O₆. Ber. C 70.72, H 6.65.

Gef. » 70.63, » 6.58.

Man gewinnt die Substanz mit genau den gleichen Eigenschaften, wenn man das Carbinol auch auf dem gewöhnlichen Wege reduziert. Man kocht 2 g Carbinol, gelöst in 10 ccm Eisessig, mit 3 g Zinkstaub, den man allmählich zugibt, drei Stunden lang, verdünnt dann mit der fünffachen Menge Wasser und krystallisiert das abgeschiedene Produkt aus Alkohol um.

0.2057 g Sbst.: 0.5334 g CO₂, 0.1215 g H₂O.

C₂₅H₂₆O₆. Ber. C 70.72, H 6.65.

Gef. » 70.72, » 6.62.

Es empfiehlt sich, zur Reduktion ein gut gereinigtes Carbinol zu verwenden; anderenfalls nimmt das Methan leicht eine rötliche Farbe an, die auch durch oftmaliges Umkrystallisieren nicht mehr zu beseitigen ist.

Das Hexamethoxy-triphenylmethan färbt Salzsäure weder in der Kälte noch in der Wärme. Konzentrierter Schwefelsäure erteilt es langsam eine indigoblaue Farbe, die in der Hitze nach braun umschlägt.

691. Ernst Koenigs und Bruno Mylo: Über einige Amide von Aminosäuren.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. November 1908.)

Im Anschluß an die Untersuchungen über das Asparagin und das Asparaginsäurediamid, welches Emil Fischer und der eine von uns¹⁾ bereits vor einiger Zeit erhalten haben, haben wir die Amide einiger Amino-monocarbonsäuren dargestellt und zwar das des Glycins, des *d*-Alanins, der *dl*- α -Amino-buttersäure, des *dl*-Valins, des *dl*-Leucins, des *dl*-Phenyl-alanins und des *l*-Tyrosins. Von diesen Amidn waren schon einige bekannt, so haben die HHrn. Schiff und Speroni²⁾ eine ganze Anzahl derselben in Form ihrer

¹⁾ Emil Fischer und Ernst Koenigs, diese Berichte **37**, 4599 [1904].

²⁾ Ann. d. Chem. **319**, 302.

bromwasserstoffsaurer Salze in Händen gehabt, ohne sie näher zu untersuchen. Auf demselben Wege wie diese Autoren, nämlich durch Einwirken von Ammoniak auf die Ester der entsprechenden Halogenfettsäuren, hat bereits früher Heintze¹⁾ das Glycinamid dargestellt, ohne aber die freie Base in völlig reinem Zustande gewinnen zu können. In sehr glatter Weise hat Lipp²⁾ das salzsaure Valinamid bekommen durch vorsichtige Verseifung des Nitrils mit Salzsäure, doch hat er sich mit der Untersuchung des salzsauren Salzes begnügt. Kurz vor Beendigung unserer Versuche erschien eine Arbeit der HHrn. Franchimont und Friedmann³⁾, welche das *dl*-Alaninamid aus dem Methylester mit methylalkoholischem Ammoniak erhalten haben.

Wir haben die Amide aus den Äthylestern durch Behandeln mit flüssigem Ammoniak dargestellt. Der Ester des Tyrosins und des Phenylalanins, deren alkalischer Charakter durch den Benzolrest etwas abgeschwächt ist, reagieren ebenso schnell wie der Asparaginsäureester; auch das Glycinamid bildet sich ziemlich schnell, während die übrigen untersuchten Amino-monocarbonsäureester recht träge reagieren. In ihren Eigenschaften und Reaktionen gleichen diese Amide deutlich dem Asparaginsäurediamid, nur sind sie gegen Wasser sehr viel weniger empfindlich, da selbst das Glycinamid, das am wenigsten beständig zu sein scheint, durch kochendes Wasser nur langsam zersetzt wird; auch sind sie sämtlich schön krystallisiert. Sie besitzen meist einen bitteren, mitunter salmiakähnlichen Geschmack.

Da man mit der Möglichkeit rechnen muß, daß die Amide in der Natur, etwa neben Asparagin oder Glutamin vorkommen, haben wir uns bemüht, sie durch Derivate zu charakterisieren. Sehr gut eignen sich hierzu die schwer löslichen Naphthalinsulfoverbindungen, die sich leicht und meist in guter Ausbeute darstellen lassen. Sie lösen sich meist leicht in wäßrigem Alkali, werden daraus aber durch Kohlensäure im Gegensatz zu den Naphthalinsulfoderivaten der freien Aminosäuren gefällt. Leichter löslich und zur Identifizierung weniger geeignet sind die Carbäthoxyverbindungen; doch ist für einige von ihnen charakteristisch, daß sie unter Einwirkung von verdünnten Alkalien leicht in die entsprechenden Hydantoine übergehen. Diese Reaktion scheint stets von statten zu gehen, leider meist mit schlechter Ausbeute. Der Vollständigkeit halber haben wir auch noch das Naphthalinsulfo- und Carbäthoxyderivat des *l*-Asparagins dargestellt.

Glycin-amid.

Die Reaktion des Ammoniaks mit Glycinester verläuft nicht glatt; es entstehen außer Glycinamid und Diketopiperazin infolge der großen

1) Ann. d. Chem. **148**, 190 und **150**, 67.

2) Ann. d. Chem. **205**, 14. 3) Rec. trav. chim. Pays-Bas **25**, 75.

Kondensationsfähigkeit des Glycinesters noch eine Reihe komplizierterer Produkte, anscheinend Ester und Amide höherer Peptide. In diesem Gemenge konnte nur das Glycyl-glycinamid sicher nachgewiesen werden, und zwar ließ sich seine Carbäthoxylverbindung isolieren, welche mit dem von Emil Fischer¹⁾ dargestellten Carbäthoxyl-glycyl-glycinamid in allen Eigenschaften übereinstimmte. Zur Analyse wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1432 g Sbst.: 0.2166 g CO₂, 0.0812 g H₂O. — 0.1483 g Sbst.: 26.8 ccm N (18°, 750 mm).

C₇H₁₃O₄N₃. Ber. C 41.38, H 6.40, N 20.69.

Gef. » 41.25, » 6.30, » 20.59.

In freiem Zustande konnte das Glycylglycinamid nicht rein gewonnen werden.

Die Darstellung des Glycin-amids gelingt am besten auf folgende Weise:

26 g Glykokollester, die mit Calciumoxyd scharf getrocknet sind, werden mit dem dreifachen Volumen flüssigen Ammoniaks zehn Tage lang bei Zimmertemperatur im Rohr eingeschlossen gelassen. Während dieser Zeit scheiden sich zahlreiche schöne Krystalle von Diketopiperazin ab. Nach dem Verdunsten des Ammoniaks wird der feste Rückstand, dessen Menge ca. 17 g beträgt, mit Äther ausgewaschen, mit ziemlich viel trockenem Alkohol verrieben, kurze Zeit gekocht und nach dem Erkalten vom Ungelösten filtriert. Dies Auslaugen mit Alkohol wird wiederholt und die vereinigten alkoholischen Auszüge unter stark vermindertem Druck verdampft. Es bleiben 13 g eines sirupösen Rückstandes, der nach einigen Stunden krystallinisch erstarrt. Er wird nun mit viel Chloroform geschüttelt und unter stetem Schütteln erwärmt, wobei die ungelöste Masse schmilzt. Nach dem Erkalten gießt man von dem wieder erstarrten Rückstand ab und wiederholt diese Operation mehrere Male. Die vereinigten Chloroform-Auszüge hinterlassen beim Eindampfen im Vakuum reines Glycinamid; die Ausbeute beträgt 6.3 g oder 33% der Theorie.

Zur Analyse wurde es im Vakuum über Natronkalk getrocknet.

0.1299 g Sbst.: 0.1555 g CO₂, 0.0987 g H₂O. — 0.1433 g Sbst.: 46.3 ccm N (19°, 767 mm).

C₂H₆ON₂. Ber. C 32.43, H 8.11, N 37.84.

Gef. » 32.65, » 8.44, » 37.48.

Das Glycinamid löst sich leicht in Wasser, Äthyl- und Methylalkohol, etwas schwerer in Essigester, Aceton und heißem Chloroform. Sehr schwer löslich ist es in Äther, Petroläther und Benzol. Aus

¹⁾ Diese Berichte **34**, 2876 [1901].

Chloroform krystallisiert es in farblosen, winzigen Nadeln, die bei 65—67° (korr.) schmelzen. Das Amid reagiert stark alkalisch, ist hygroskopisch und zieht heftig Kohlensäure an, so daß es, einige Zeit in trockner Luft aufbewahrt, mit Säuren heftig aufbraust; es gibt eine verhältnismäßig schwache, violette Biuret-Reaktion und besitzt kühlenden, dem Salmiak ähnlichen Geschmack. Unser Präparat besitzt sonst die von Heintz¹⁾ angegebenen Eigenschaften, der allerdings kein reines Amid in Händen hatte und deshalb hauptsächlich das schön krystallisierte Platinhydrochlorid und das salzsaure Salz untersuchte; beide Verbindungen haben wir auch erhalten, und sie zeigen die von Heintz beschriebenen charakteristischen Krystallformen.

Das Glycinamid gibt mit Quecksilberchlorid einen weißen voluminösen, in der Hitze löslichen Niederschlag; in der verdünnten schwefelsauren Lösung entsteht mit Phosphorwolframsäure eine weiße Fällung, die sich in der Wärme löst und beim Erkalten in kleinen Prismen auskrystallisiert.

Di-naphthalinsulfo-glycinamid,
 $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NHCH_2 CONH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$.

1.5 g Glycinamid wurden in möglichst wenig Wasser gelöst und mit 9.2 g (2 Mol.) in Äther gelöstem Naphthalinsulfochlorid eine Stunde geschüttelt. Zur Vervollständigung der Reaktion fügten wir 40.5 ccm *n*-Natronlauge (2 Mol.) in kleinen Portionen im Verlaufe einiger Stunden zu und setzten das Schütteln fort, bis die alkalische Reaktion der Lösung verschwunden war. Nun wurde filtriert, der Niederschlag einige Mal mit Wasser gewaschen und aus viel heißem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute: 2.3 g oder 25% der Theorie.

Da der Eintritt von zwei Naphthalinsulfogruppen in das Molekül des Glycinamids nicht vorauszusehen war, waren auf 1 Mol. des letzteren nur 2 Mol. Sulfochlorid verwendet worden. Bei Benutzung der doppelten Menge Chlorid ist die Ausbeute wahrscheinlich besser. Zur Analyse wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1588 g Sbst.: 0.3375 g CO₂, 0.0590 g H₂O. — 0.1545 g Sbst.: 8.2 ccm N (18°, 769 mm). — 0.1399 g Sbst.: 0.1431 g BaSO₄.

$C_{22}H_{18}O_5N_2S_2$. Ber. C 58.15, H 3.96, N 6.17, S 14.10.

Gef. » 57.96, » 4.13, » 6.15, » 14.04.

Das Di-naphthalinsulfo-glycinamid löst sich wenig in heißem Methyl- und Äthylalkohol. Schwer löslich ist es in diesen Lösungsmitteln in der Kälte, ebenso in Wasser, sehr schwer löslich in Äther und Chloroform. Aus heißem Alkohol krystallisiert es in feinen Nadeln; diese schmelzen bei 201° (korr.) unter Zersetzung. Um die Stellung

¹⁾ loc. cit.

der beiden Naphthalinsulfogruppen im Molekül zu bestimmen, haben wir die Verbindung durch Alkali zersetzt.

Da sie von *n*-Natronlauge in der Kälte auch bei längerem Schütteln nicht angegriffen wird, wurden 1.2 g des fein gepulverten Naphthalinsulfoderivats mit 53 ccm $\frac{1}{10}$ -*n*. Natronlauge (2 Mol.) gekocht, bis nach ungefähr einer halben Stunde die Substanz sich völlig gelöst hatte, wobei etwas Ammoniak wegging. Aus der schwach gelb gefärbten Flüssigkeit wurde durch Ansäuern mit 5-*n*. Salzsäure ein weißer Niederschlag gefällt. Er wurde abgesaugt und aus viel heißem Wasser umkrystallisiert. Es war β -Naphthalinsulfoamid.

0.1281 g Sbst.: 0.2706 g CO₂, 0.0507 g H₂O. — 0.1494 g Sbst.: 8.9 ccm N (18.5°, 761.5 mm).

C₁₀H₉O₂NS. Ber. C 57.97, H 4.35, N 6.76.

Gef. » 57.61, » 4.40, » 6.88.

Schmelzpunkt gegen 216° (korr.).

Hieraus kann man mit ziemlicher Sicherheit schließen, daß die beiden Naphthalinsulfogruppen nicht an der Aminogruppe haften, sondern daß die eine sich an der Säureamidgruppe befindet.

Das Carbäthoxyl-glycinamid, das bereits von E. Fischer¹⁾ aus dem Carbäthoxylglycinester erhalten worden ist, läßt sich auch glatt aus dem Glycinamid darstellen.

2.6 g Glycinamid werden in wenig Wasser gelöst, 3.8 g Chlorkohlensäureester (1 Mol.) zugegeben und unter guter Kühlung mit Eis und beständigem Schütteln mit 1.8 g ($\frac{1}{2}$ Mol.) in Wasser gelöstem Natriumcarbonat versetzt. Nach zweistündigem Schütteln ist der Geruch nach Chlorkohlensäureester verschwunden. Die meist schwach sauer reagierende Flüssigkeit wird genau neutralisiert, im Vakuum bei 30—40° eingedampft und der trockne Rückstand mehrere Male mit heißem Essigester ausgezogen, nach dessen Verdampfen die Carbäthoxylverbindung hinterbleibt. Die Ausbeute betrug 4.5 g, mithin 88 % der Theorie.

Dies Produkt ist vollständig identisch mit dem, welches von Emil Fischer¹⁾ aus Carbäthoxylglycinester und flüssigem Ammoniak erhalten worden ist.

Hydantoin. 5.2 g Carbäthoxylglycinamid werden mit 71 ccm $\frac{1}{2}$ -*n*. Natronlauge (1 Mol.) 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen; die Substanz löst sich sofort und spaltet bald ziemliche Mengen Ammoniak ab. Nach dem Neutralisieren mit Salzsäure wird sie unter stark vermindertem Druck eingedampft und der sirupöse Rückstand mit heißem Äthylalkohol ausgezogen. Diese Lösung hinterläßt beim Eindunsten im Vakuum ein Öl, das nach einiger Zeit zum Teil krystallinisch erstarrt. Die öligen Beimengungen werden mit Chloroform entfernt und der krystallinische Rückstand aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 0.35 g oder 10 % der Theorie.

¹⁾ Diese Berichte **36**, 2109 [1903].

Zur Analyse wurde über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

0.1397 g Sbst.: 0.1840 g CO₂, 0.0504 g H₂O.

C₃H₄O₂N₂. Ber. C 36.00, H 4.00.

Gef. » 35.92, » 4.01.

Auch die physikalischen Eigenschaften stimmen vollständig mit denen des Hydantoins überein.

d-Alanin-amid.

6 g *d*-Alaninäthylester werden mit überschüssigem flüssigem Ammoniak einen Monat bei Zimmertemperatur liegen gelassen. Das Ammoniak wird verdunstet, der Rückstand mit Äther gewaschen und das so erhaltene Rohprodukt (2.4 g oder 53 % der Theorie) aus wenig Chloroform umkrystallisiert.

Zur Analyse wurde die Substanz über Natronkalk im Vakuum getrocknet.

0.1431 g Sbst.: 0.2119 g CO₂, 0.1164 g H₂O. — 0.1048 g Sbst.: 29.0 ccm N (19°, 758 mm).

C₃H₅ON₂. Ber. C 40.91, H 9.09, N 31.82.

Gef. » 40.39, » 9.04, » 31.46.

Das *d*-Alanin-amid ist ziemlich hygroskopisch und zieht aus der Luft begierig Kohlensäure an. Hierdurch ist wahrscheinlich auch das Abweichen der Analysenzahlen zu erklären. Das Amid ist spielend löslich in Wasser, leicht löslich in heißem Methyl- und Äthylalkohol; aus wenig heißem Chloroform krystallisiert es beim Erkalten in farblosen, feinen Prismen, die in Capillarröhrchen nach vorherigem Sintern bei 72° (korr.) schmelzen. Es dreht das polarisierte Licht nach rechts, und zwar betrug die spezifische Drehung in einer 5.2-prozentigen wäßrigen Lösung 6° nach rechts.

Durch Quecksilberchlorid und durch Phosphorwolframsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure entstehen weiße Fällungen.

In derselben Weise haben wir das racemische Produkt erhalten, welches inzwischen von den HHrn. Franchimont und Friedmann¹⁾ dargestellt worden ist. Seine Eigenschaften stimmen vollkommen mit den von diesen Autoren angegebenen überein.

Zur Analyse wurde dasselbe über Natronkalk im Vakuum getrocknet.

0.1507 g Sbst.: 0.2267 g CO₂, 0.1249 g H₂O. — 0.1297 g Sbst.: 36.1 ccm N (18°, 751 mm).

C₃H₅ON₂. Ber. C 40.91, H 9.09, N 31.82.

Gef. » 41.03, » 9.21, » 31.48.

¹⁾ loc. cit.

Die nachfolgenden Derivate wurden mit dem racemischen Amid dargestellt.

Carbäthoxyl-*dl*-alaninamid.

2 g *dl*-Alaninamid werden in wäßriger Lösung mit 2.5 g Chlorkohlensäureester unter Zusatz von 1.2 g Natriumcarbonat kondensiert. Die Lösung wird im Vakuum zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Essigester ausgezogen. Beim Einengen der Lösung fällt die Carbäthoxylverbindung aus. Ausbeute 3.1 g oder 86 % der Theorie. Die Verbindung ist identisch mit dem von E. Fischer und W. Axhausen¹⁾ erhaltenen Produkt. Zur Analyse wurde nochmals aus Essigester umkrystallisiert und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

0.1542 g Sbst.: 0.2533 g CO₂, 0.1061 g H₂O. — 0.1484 g Sbst.: 22.4 ccm N (19°, 755 mm).

C₆H₁₂O₃N₂. Ber. C 45.00, H 7.50, N 17.50.

Gef. » 44.80, » 7.64, » 17.24.

Das α -Methyl-hydantoin läßt sich aus dem Carbäthoxylalaninamid vollständig analog dem bei dem Glycinderivat angegebenen Verfahren erhalten und zwar durch zwölfstündiges Behandeln mit der berechneten Menge $\frac{1}{2}$ -n. Natronlauge, Eindampfen der mit Salzsäure neutralisierten Lösung, Auslaugen mit Essigester und Eindunsten dieses Auszuges im Vakuum. Das zurückbleibende Öl krystallisiert nach einiger Zeit teilweise. Die Krystalle werden abgepreßt, mit wenig Chloroform gewaschen und aus Chloroform umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt 25 % der Theorie. Zur Analyse wurde über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

0.1505 g Sbst.: 0.2316 g CO₂, 0.0741 g H₂O.

C₄H₆O₂N₂. Ber. C 42.10, H 5.26.

Gef. » 41.97, » 5.47.

Die Verbindung ist bereits von Heintz²⁾ und Urech³⁾ beschrieben. Jener gibt ihren Schmelzpunkt zu 140°, dieser zu 145° an; wir fanden ihn zu 146.5° (korr.). Im übrigen besaß das Produkt die von den beiden Verfassern mitgeteilten Eigenschaft.

β -Naphthalinsulfo-*dl*-alaninamid.

1.5 g Alaninamid werden in wenig Wasser gelöst und mit 7.7 g β -Naphthalinsulfochlorid (2 Mol.), die in Äther gelöst sind, geschüttelt. Nach einer Stunde beginnt die Abscheidung von Krystallen. Nun werden in kleinen Portionen 34.1 ccm *n*-Natronlauge (2 Mol.) im Verlauf mehrerer Stunden zu-

¹⁾ Ann. d. Chem. **340**, 139.

²⁾ Ann. d. Chem **169**, 125.

³⁾ Diese Berichte **6**, 1113 [1873].

gegeben, wobei man beobachtet, daß das frisch zugefügte Alkali stets den Niederschlag teilweise wieder auflöst. Wenn nach 12-stündigem Schütteln die Flüssigkeit noch alkalisch reagiert, wird mit Salzsäure neutralisiert und der Niederschlag abgesaugt. Das Rohprodukt wird durch Umkrystallisieren aus ziemlich viel Alkohol gereinigt (Ausbeute 3.1 g oder 66 % der Theorie) und zur Analyse über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

0.1522 g Sbst.: 0.3131 g CO₂, 0.0731 g H₂O. — 0.1508 g Sbst.: 13.0 ccm N (19°, 759.5 mm). — 0.1467 g Sbst.: 0.1221 g BaSO₄.

C₁₃H₁₄O₃N₂S. Ber. C 56.11, H 5.04, N 10.07, S 11.51.
Gef. » 56.10, » 5.34, » 9.90, » 11.43.

Das Naphthalinsulfo-alaninamid ist leicht löslich in *n*-Natronlauge; durch Säuren wird es aus der alkalischen Lösung wieder gefällt. In Alkohol und Aceton löst es sich auch in der Hitze nur schwer, unlöslich beziehungsweise sehr schwer löslich ist es in Wasser, Äther, Benzol, Essigester, Chloroform, Petroläther und Ligroin.

Aus Alkohol krystallisiert es in feinen Nadeln, die gegen 220° (korr.) unter schwacher Bräunung schmelzen.

dl- α -Amino-*n*-buttersäureamid.

21 g *dl*- α -Amino-*n*-buttersäureäthylester werden mit überschüssigem Ammoniak drei Monate bei Zimmertemperatur liegen gelassen. Es haben sich 12 g des Amids gebildet, die in gewohnter Weise isoliert werden. Zur Analyse wurde die Substanz mehreremal aus Benzol umkrystallisiert und über Natronkalk im Vakuum getrocknet.

0.1577 g Sbst.: 0.2736 g CO₂, 0.1389 g H₂O. — 0.1345 g Sbst.: 31.6 ccm N (17.5°, 758.5 mm).

C₄H₁₀ON₂. Ber. C 47.06, H 9.80, N 27.45.
Gef. » 47.32, » 9.79, » 27.15.

Das Amid reagiert alkalisch, ist gegen Wasser recht beständig, gibt eine ins Violette spielende Biuret-Reaktion und schmeckt schwach bitter. Es löst sich leicht in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von kaltem Benzol, Äther, Ligroin und Petroläther. Die farblosen, flachen Prismen schmelzen im Capillarröhrchen bei 74—75° (korr.).

Aus der wäßrigen Lösung wird es durch Quecksilberchlorid und Phosphorwolframsäure gefällt.

Carbäthoxyl-*dl*- α -Amino-*n*-buttersäureamid.

2 g Aminobuttersäureamid werden mit 2.1 g Chlorkohlensäureester (1 Mol.) unter Zusatz von 1 g Natriumcarbonat ($\frac{1}{2}$ Mol.) kombiniert. Aus der wäßrigen Lösung scheidet sich sofort ein Teil des Carbäthoxylkörpers (1.1 g) ab. Aus der Mutterlauge erhält man durch Eindampfen im Vakuum und Ausziehen des Rückstandes mit Essig-

ester weitere 2.2 g; die Ausbeute ist mithin fast quantitativ. Die aus wenig Wasser umkrystallisierte Substanz wurde zur Analyse über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

0.1512 g Sbst.: 0.2683 g CO₂, 0.1081 g H₂O. — 0.1496 g Sbst.: 21.0 ccm N (20°, 752.5 mm).

C₇H₁₄O₃N₂. Ber. C 48.28, H 8.05, N 16.09.
Gef. » 48.39, » 7.94, » 15.91.

Das Carbäthoxylamino-buttersäureamid ist leicht löslich in Äthyl- und Methylalkohol und heißem Wasser; bei Zimmertemperatur braucht es etwa 20 Teile Wasser zur Lösung. Es krystallisiert aus Wasser in farblosen Nadeln, die beim Erhitzen im Röhrchen nach vorherigem Sintern bei 115—116° (korr.) schmelzen.

α-Äthyl-hydantoin.

1.5 g Carbäthoxylamino-buttersäureamid werden fein gepulvert und mit 17.2 ccm $\frac{1}{2}$ -n. Natronlauge energisch geschüttelt, wobei bald vollständige Lösung eintritt. Man läßt nun $1\frac{1}{2}$ Tage stehen, neutralisiert mit Salzsäure und dampft die Lösungen unter stark vermindertem Druck zur Trockne. Der Rückstand wird mit Essigester ausgezogen und dieser wiederum im Vakuum verjagt. Es bleibt ein Öl zurück, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Das Produkt läßt sich durch Umkrystallisieren aus wenig Chloroform leicht reinigen.

Die Ausbeute beträgt 0.25 g (23 % der Theorie). Zur Analyse wurde die Substanz über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

0.0978 g Sbst.: 0.1673 g CO₂, 0.0571 g H₂O.

C₅H₈O₂N₂. Ber. C 46.87, H 6.25.
Gef. » 46.65, » 6.49.

Das Äthylhydantoin ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Essigester und heißem Chloroform, sehr schwer löslich in Äther, Ligroin und Benzol. Aus Chloroform krystallisiert es in feinen Nadeln, die bei 118—120° (korr.) schmelzen.

β-Naphthalinsulfo-dl-α-Amino-buttersäureamid.

1.5 g Aminobuttersäureamid werden mit 6.7 g Naphthalinsulfochlorid (2 Mol.) und 29.4 ccm n-Natronlauge in gewohnter Weise in Reaktion gebracht. Das Rohprodukt wird aus sehr viel Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt 67.5 % der Theorie. Zur Analyse wurde die Substanz über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

0.1525 g Sbst.: 0.3218 g CO₂, 0.0785 g H₂O. — 0.1604 g Sbst.: 13.4 ccm N (18°, 753.5 mm). — 0.1492 g Sbst.: 0.1193 g BaSO₄.

C₁₄H₁₆O₃N₂S. Ber. C 57.53, H 5.48, N 9.59, S 10.96.
Gef. » 57.55, » 5.72, » 9.56, » 10.98.

Das Naphthalinsulfoderivat ist in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich. Es gebraucht zum Lösen über 300 Teile siedenden Alkohols und gegen 5000 Teile siedenden Wassers. Es kristallisiert in feinen Nadeln, die beim Erhitzen im Capillarröhrchen gegen 251° (korr.) unter Braunfärbung schmelzen.

dl-Valin-amid.

Da Valinäthylester mit Ammoniak recht schwer reagiert, wurden 9 g Ester mit flüssigem Ammoniak drei Monate liegen gelassen. Der größte Teil des Esters hatte nicht reagiert. Er wurde mittels Äther entfernt und das zurückbleibende Amid (1.4 g) mit Chloroform aufgenommen und die Lösung von einem geringen klebrigen Rückstand filtriert. Nach dem Verdunsten des Chloroforms wurde das Amid aus Benzol umkristallisiert.

Zur Analyse wurde über Natronkalk im Vakuum getrocknet.

0.1525 g Sbst.: 0.2883 g CO₂, 0.1406 g H₂O. — 0.1136 g Sbst.: 24.0 ccm N (19.5°, 751 mm).

C₅H₁₂ON₂. Ber. C 51.72, H 10.34, N 24.14.

Gef. » 51.56, » 10.24, » 23.97.

Das Valinamid ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Essigester und heißem Benzol, sehr schwer löslich in Äther und Ligroin. Es kristallisiert in farblosen, flachen Prismen, die bei 78—80° (korr.) schmelzen. Das Amid reagiert alkalisch, schmeckt bitter und gibt mit alkalischer Kupferlösung eine schöne, violette Biuret-Färbung.

Zum Vergleich wurde aus dem salzsauren Valin-amid, welches nach der Vorschrift von Lipp¹⁾ gewonnen war, die freie Base dargestellt. Zu diesem Zweck wird das salzsaure Salz in konzentrierter wäßriger Lösung durch Soda zersetzt, mit Chloroform ausgezogen und nach dem Verdampfen der getrockneten Chloroformlösung der Rückstand aus heißem Benzol kristallisiert. Das so erhaltene Amid stimmte mit unserem Präparat in allen Eigenschaften überein.

Das zur Darstellung des Valinamids aus dem Ester dienende Valin wurde analog der von Emil Fischer²⁾ beim Phenylalanin angewandten Methode bereitet. Ausgegangen wurde von der Isopropylmalonsäure von Konrad und Bischoff³⁾, die sich sehr glatt bromieren läßt. Die α -Brom-isopropylmalonsäure wurde zur Analyse aus Benzol umkristallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1857 g Sbst.: 0.2186 g CO₂, 0.0711 g H₂O. — 0.1902 g Sbst.: 0.1583 g AgBr.

C₆H₉O₄Br. Ber. C 32.00, H 4.00, Br 35.55.

Gef. » 32.10, » 4.25, » 35.42.

¹⁾ Ann. d. Chem. **205**, 14.

²⁾ Diese Berichte **37**, 3064 [1904]. ³⁾ Ann. d. Chem. **204**, 144.

Die α -Brom-isopropylmalonsäure ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton. Sie krystallisiert in schmalen, häufig zu Sternen vereinigten Prismen, die beim schnellen Erhitzen gegen 130° (korr.) schmelzen. Auf 150° erhitzt, spaltet sie Kohlensäure ab und nach dem Fraktionieren erhält man 90 % der Theorie krystallisierte α -Brom-isovaleriansäure.

Zur Darstellung der nachfolgenden Präparate diente salzsaures Valinamid, das nach den Angaben von Lipp¹⁾ aus dem Nitril bereitet war.

β -Naphthalinsulfo-*dl*-valinamid.

1 g salzsaures Valinamid wird in 7 ccm *n*-Natronlauge gelöst und dann in gewohnter Weise mit 3 g β -Naphthalinsulfochlorid (2 Mol.) unter allmählichem Zufügen von 14 ccm *n*-Natronlauge kombiniert. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt bei 12-stündigem Schütteln etwa 60 % der Theorie. Zur Analyse wurde aus viel heißem Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1551 g Sbst.: 0.3363 g CO₂, 0.0855 g H₂O. — 0.1630 g Sbst.: 13.1 ccm N (22° , 762 mm).

C₁₅H₁₈O₃N₂S. Ber. C 58.81, H 5.93, N 9.15.

Gef. » 59.12, » 6.17, » 9.18.

Das β -Naphthalinsulfo-valinamid löst sich in Alkohol auch in der Hitze nur recht schwer, noch schwerer löslich ist es in Wasser. Es krystallisiert in feinen Spießen, die beim Erhitzen im Röhrchen bei 256 — 257° (korr.) schmelzen.

Carbäthoxyl-*dl*-valinamid.

1 g salzsaures Valinamid wird mit 0.7 g Chlorkohlensäureester (1 Mol.) unter Zugabe von 0.7 g Soda in gewohnter Weise gekuppelt. Die wäßrige Lösung wird bei stark vermindertem Druck zur Trockne verdampft und der Rückstand mit heißem Alkohol ausgezogen. Beim Erkalten der eingeengten alkoholischen Lösung krystallisiert das Carbäthoxyl-*dl*-valinamid aus. Die Ausbeute ist recht gut. Zur Analyse wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1600 g Sbst.: 0.2999 g CO₂, 0.1210 g H₂O. — 0.1860 g Sbst.: 24.0 ccm N (20° , 762 mm).

C₉H₁₆O₃N₂. Ber. C 51.04, H 8.57, N 14.90.

Gef. » 51.12, » 8.46, » 14.85.

Das Carbäthoxyl-*dl*-valinamid ist sowohl in Wasser wie in Alkohol in der Hitze leicht löslich. Es krystallisiert in feinen Nadeln, die bei 143 — 144° (korr.) schmelzen.

¹⁾ Ann. d. Chem. **205**, 14.

dl-Leucin-amid.

Auch der *dl*-Leucinester reagiert träge mit flüssigem Ammoniak. Immerhin erhält man bei dreimonatlicher Dauer der Reaktion eine recht gute Ausbeute. Nach dem Umkrystallisieren des Amids aus heißem Benzol beträgt sie 80—85 % der Theorie. Zur Analyse wurde das so gereinigte Amid über Natronkalk im Vakuum getrocknet.

0.1808 g Sbst.: 0.3679 g CO₂, 0.1737 g H₂O. — 0.1903 g Sbst.: 34.8 ccm N (18°, 768 mm).

C₆H₁₄N₂O. Ber. C 55.38, H 10.77, N 21.54.

Gef. » 55.49, » 10.67, » 21.36.

Das Leucinamid ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, ziemlich löslich in kaltem Wasser; in heißem Benzol löst es sich leicht und krystallisiert beim Erkalten in schönen, flachen Prismen, die bei 106—107° schmelzen. Es reagiert alkalisch und gibt mit alkalischer Kupferlösung eine violette Biuret-Reaktion. Mit Quecksilberchlorid fällt es aus der wäßrigen Lösung als weißer Niederschlag aus, ebenso mit Phosphorwolframsäure aus schwefelsaurer Lösung.

β-Naphthalinsulfo-leucinamid.

1 g Amid werden mit 3.5 g Naphthalinsulfochlorid (2 Mol.) unter allmählichem Hinzufügen von 15.4 ccm *n*-Natronlauge in gewohnter Weise kombiniert. Die Abscheidung der Verbindung beginnt erst mit dem Alkalizusatz, und zu ihrer Vervollständigung ist fünfzehnstündiges Schütteln nötig. Das Rohprodukt wird durch Umkrystallisieren aus Chloroform gereinigt. Ausbeute gegen 60 % der Theorie.

Zur Analyse wurde über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

0.1473 g Sbst.: 0.3235 g CO₂, 0.0868 g H₂O. — 0.2049 g Sbst.: 15.2 ccm N (20°, 758 mm). — 0.1558 g Sbst.: 0.1161 g BaSO₄.

C₁₆H₂₀O₃N₂S. Ber. C 60.00, H 6.25, N 8.75, S 10.00.

Gef. » 59.90, » 6.55, » 8.47, » 10.23.

Das Naphthalinsulfo-leucinamid ist ziemlich löslich in Alkohol und Aceton; auch in Äther ist es etwas löslich, in Wasser löst es sich aber auch in der Hitze nur schwer auf. Beim schnellen Erhitzen im Röhrchen schmilzt es bei 176—178° (korr.).

Carbäthoxyl-*dl*-leucinamid.

1 g Leucinamid wird mit 0.84 g Chlorkohlensäureester unter Zugabe von 0.41 g Natriumcarbonat in der beim Glycinamid angegebenen Weise verkuppelt. Nach zweistündigem Schütteln hat sich etwa 1 g des Kombinationsproduktes ausgeschieden. Weitere 0.5 g werden durch Eindampfen der Mutterlauge im Vakuum, Ausziehen des Rückstandes mit Essigester und Eindunsten der so erhaltenen Lösung gewonnen.

Die Ausbeute ist also quantitativ. Zur völligen Reinigung wird das Rohprodukt in heißem Benzol gelöst; beim Erkalten scheiden sich feine Nadeln ab, welche Krystallbenzol enthalten. Zur Analyse wird dies durch allmähliches Erhitzen im Vakuum bis auf 100° verjagt.

0.1497 g Sbst.: 0.2933 g CO₂, 0.1228 g H₂O. — 0.1577 g Sbst.: 18.9 ccm N (20.5°, 761.5 mm).

C₉H₁₈O₃N₂. Ber. C 53.46, H 8.91, N 13.86.

Gef. » 53.43, » 9.11, » 13.69.

Das Carbäthoxyl-leucinamid ist leicht löslich in Alkohol, weit schwerer in Wasser. Beim Erhitzen im Röhrchen schmilzt es nach vorherigem Sintern bei 108° (korr.).

β-Isobutyl-hydantoin.

Bei dem Carbäthoxyl-leucinamid ergibt die Umwandlung in das entsprechende Hydantoin die beste Ausbeute von allen von uns untersuchten Verbindungen. Wenn man 3 g des Carbäthoxylkörpers zwei Tage mit 29.7 ccm $\frac{1}{2}$ -n. Natronlauge schüttelt, tritt vollständige Lösung ein, und beim Versetzen mit verdünnter Salzsäure im schwachen Überschuß fallen 1.1 g des Isobutyl-hydantoin aus. Dasselbe stimmt in seinen Eigenschaften, wie Schmelzpunkt, Krystallform und Löslichkeit mit dem von A. Pinner und J. Lifschütz¹⁾ dargestellten Isobutyl-hydantoin überein. Zur Analyse wurde es aus Wasser umkrystallisiert und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

0.1563 g Sbst.: 0.3094 g CO₂, 0.1096 g H₂O. — 0.2070 g Sbst.: 32.0 ccm N (19.5°, 758 mm).

C₇H₁₂O₂N₂. Ber. C 53.85, H 7.69, N 17.94.

Gef. » 53.99, » 7.79, » 17.69.

dl-Phenyl-alaninamid.

Viel leichter als die bisher erwähnten Aminosäureester reagiert der des Phenylalanins mit flüssigem Ammoniak. Schon nach fünf Tagen hat sich der dl-Phenyl-alaninester unter der Einwirkung des flüssigen Ammoniaks zu 80 % der Theorie in das Amid verwandelt. Es läßt sich leicht isolieren, indem man es nach dem Abdunsten des Ammoniaks mit Äther wäscht und zur völligen Reinigung aus heißem Chloroform oder Benzol umkrystallisiert. Zur Analyse wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2041 g Sbst.: 0.4907 g CO₂, 0.1384 g H₂O. — 0.1818 g Sbst.: 27.3 ccm N (21°, 761 mm).

C₉H₁₂N₂O. Ber. C 65.85, H 7.32, N 17.07.

Gef. » 65.58, » 7.52, » 17.12.

¹⁾ Diese Berichte 20, 2356 [1887].

Das Phenyl-alaninamid ist leicht löslich in Alkohol, heißem Benzol und heißem Chloroform, mäßig löslich in kaltem Wasser. Es krystallisiert in flachen Prismen, deren Schmelzpunkt bei 138—140° (korr.) liegt. Es reagiert stark alkalisch und gibt mit alkalischer Kupferlösung eine violette Biuret-Färbung. Mit Quecksilberchlorid gibt die wäßrige Lösung eine weiße Fällung, ebenso mit Phosphorwolframsäure die schwefelsaure Lösung.

Das Carbäthoxyl-*dl*-Phenyl-alaninamid läßt sich leicht aus dem Amid durch Verkuppeln mit Chlorkohlensäureester in der beim Glycinamid beschriebenen Weise darstellen. Man erhält nach dem Umkrystallisieren aus Wasser 70 % der Theorie an reinem Produkt vom Schmp. 141° (korr.).

Zur Analyse wurde über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

0.1540 g Sbst.: 0.3452 g CO₂, 0.0918 g H₂O. — 0.1509 g Sbst.: 15.3 ccm N (19°, 758.5 mm).

C₁₂H₁₆O₃N₂. Ber. C 61.02, H 6.78, N 11.86.

Gef. » 61.13, » 6.62, » 11.63.

Das Carbäthoxyl-*dl*-Phenyl-alaninamid ist leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Es krystallisiert in feinen, häufig sternförmig angeordneten Nadeln, die bei 141° (korr.) schmelzen.

Von verdünntem Alkali wird es schwer angegriffen, und die Alkohol-Abspaltung zum entsprechenden Hydantoin scheint auch bei mehrtägigem Schütteln nur in sehr geringem Umfange einzutreten. Wir konnten nur sehr kleine Mengen eines Körpers isolieren, der in feinen Nadeln vom Schmp. 190—192° (korr.) krystallisiert.

Naphthalinsulfo-*dl*-Phenyl-alaninamid.

1.5 g Amid werden mit 4.1 g Naphthalinsulfochlorid (2 Mol.) unter Zugabe von 18.3 ccm *n*-Natronlauge (2 Mol.) in der beim Alaninderivat beschriebenen Weise kombiniert. Das Rohprodukt wird aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 1.9 g oder 60 % der Theorie.

Zur Analyse wurde über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

0.1598 g Sbst.: 0.3780 g CO₂, 0.0753 g H₂O. — 0.2086 g Sbst.: 14.2 ccm N (21°, 757 mm). — 0.1523 g Sbst.: 0.1030 g BaSO₄.

C₁₉H₁₈O₃N₂S₂. Ber. C 64.41, H 5.08, N 7.91, S 9.04.

Gef. » 64.51, » 5.24, » 7.73, » 9.29.

Das Naphthalinsulfoderivat krystallisiert aus Alkohol in feinen, farblosen Nadeln, die beim Erhitzen im Röhrchen bei 164—166° (korr.) schmelzen. Es ist schwer löslich im Wasser, ziemlich löslich in Methylalkohol, Aceton und heißem Äthylalkohol.

l-Tyrosin-amid.

Auch der Tyrosinester reagiert leicht mit flüssigem Ammoniak. Nach fünftägigem Liegen hat sich der Ester zu 90 % in das Amid verwandelt. Das Rohprodukt ist eine bräunliche Masse, die sich durch Waschen mit Essigester und wiederholtes Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol leicht reinigen läßt.

Zur Analyse wurde das Tyrosinamid im Vakuum über Natronkalk getrocknet.

0.1414 g Sbst.: 0.3106 g CO₂, 0.0878 g H₂O. — 0.1522 g Sbst.: 20.4 ccn N (20°, 760 mm).

C₉H₁₂N₂O₂. Ber. C 60.00, H 6.67, N 15.56.
Gef. » 59.88, » 6.89, » 15.35.

Das Tyrosinamid ist in Methyl- und Äthylalkohol leicht löslich, wenig schwerer in Wasser. Es krystallisiert aus Alkohol in schönen, großen, flachen Prismen oder langgestreckten Tafeln, die beim Erhitzen im Röhrchen bei 153—154° (korr.) schmelzen. Es reagiert stark alkalisch, gibt mit alkalischer Kupferlösung eine violette Biurefärbung und ist so beständig, daß es sich aus heißem Wasser umkrystallisieren läßt.

Zur optischen Bestimmung diente eine wäßrige Lösung vom Gesamtgewicht 4.3606 g, die 0.2652 g Amid enthielt. Spez. Gewicht 1.01. Drehung für Natriumlicht im dem-Rohr 1.20° nach rechts, mithin $[\alpha]_D^{20} = +19.47^{\circ}$.

Zu einer zweiten Bestimmung diente eine wäßrige Lösung vom Gesamtgewicht 4.3736 g, die 0.2653 g Amid enthielt. Spez. Gewicht 1.01. Drehung im dem-Rohr bei 20° für Natriumlicht 1.20° nach rechts. $[\alpha]_D^{20} = +19.49^{\circ}$.

Mit Chlorkohlensäureester läßt sich das Tyrosinamid leicht verkuppeln, und zwar kann man je nach den Mengenverhältnissen das Mono- und das Dicarbäthoxylderivat erhalten.

Das Dicarbäthoxyl-tyrosinamid, C₉H₅O₂C.O.C₆H₄.CH₂.CH(NH.CO₂C₂H₅).CO.NH₂, wird durch Kombination des Amids mit 2 Mol. Chlorkohlensäureester in der beim Glycinamid angegebenen Weise gewonnen. Das Rohprodukt wird durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt. Ausbeute 50 % der Theorie.

Zur Analyse wurde die Substanz über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

0.1407 g Sbst.: 0.2877 g CO₂, 0.0789 g H₂O. — 0.1684 g Sbst.: 12.7 ccn N (23°, 759.5 mm).

C₁₅H₂₀O₆N₂. Ber. C 55.56, H 6.17, N 8.64.
Gef. » 55.77, » 6.23, » 8.50.

Das Dicarbäthoxyl-tyrosinamid ist leicht löslich in Methylalkohol und Aceton, schwerer löslich in Äthylalkohol und Wasser. Von letzterem gebraucht es bei 100° etwa 400 Teile zur Lösung.

Es krystallisiert in schönen Nadeln; sie schmelzen gegen 185° (korr.).
Das Monocarbäthoxyl-*l*-tyrosinamid,



läßt sich leicht durch Kuppeln von Tyrosinamid mit 1 Mol. Chlor-
kohlen säureester in sehr guter Ausbeute erhalten. Wir geben ihm
die oben angegebene Konstitution, weil es sehr deutlich die Millon-
sche Reaktion zeigt, leicht löslich in Alkali, dagegen schwer löslich
in verdünnten Säuren ist.

Zur Analyse wird aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert und
über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

0.1371 g Sbst.: 0.2886 g CO₂, 0.0802 g H₂O. — 0.1028 g Sbst.: 9.8 ccm
N (21°, 763 mm).

C₁₂H₁₆O₄N₂. Ber. C 57.14, H 6.35, N 11.11.
Gef. » 57.41, » 6.50, » 10.91.

Das Monocarbäthoxyl-tyrosinamid ist leicht löslich in Alkohol,
Aceton und heißem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser.

Es krystallisiert in feinen, schmalen Prismen, die beim Erhitzen
im Röhrchen bei 155—157° (korr.) schmelzen.

Wie beim Tyrosin, lassen sich auch beim Tyrosinamid 2 Naph-
thalinsulfogruppen in das Molekül einführen.

Das Dinaphthalinsulfo-*l*-tyrosinamid wird durch Kombination von
1 g Tyrosinamid mit 5.0 g Naphthalinsulfochlorid (4 Mol.) unter Zugabe von
22.2 ccm *n*-Natronlauge dargestellt. Das Rohprodukt wird mit Wasser und
Äther gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt
2.6 g, mithin 85 % der Theorie.

Zur Analyse wurde die Substanz über Schwefelsäure im Vakuum ge-
trocknet.

0.1474 g Sbst.: 0.3357 g CO₂, 0.0610 g H₂O. — 0.1379 g Sbst.: 6.0 ccm
N (23.5°, 755 mm). — 0.1304 g Sbst.: 0.1100 g BaSO₄.

C₂₉H₂₄O₆N₂S₂. Ber. C 62.14, H 4.29, N 5.00, S 11.43.
Gef. » 62.11, » 4.60, » 4.87, » 11.58.

Das Dinaphthalinsulfo-tyrosinamid ist in Alkohol und Wasser schwer
löslich, ebenso in verdünnten Alkalien. Von den gebräuchlichen organischen
Lösungsmitteln löst es sich nur in Eisessig leicht. Aus Alkohol krystalli-
siert es in sehr kleinen, zu Sternen vereinigten Nadeln, die beim Erhitzen im
Röhrchen nach vorherigem Sintern bei 204° (korr.) schmelzen.

β-Naphthalinsulfo-*l*-asparagin.

1 g *l*-Asparagin wird in Wasser gelöst, 3 g β-Naphthalinsulfochlorid in
Äther zugegeben und unter Zufügen von 4 × 5 ccm *n*-Natronlauge 8 Stunden
geschüttelt. Beim Ansäuern der wäßrigen Lösung fällt das Naphthalinsulfo-
derivat in feinen, weißen Blättchen aus. Es wird aus viel kochendem
Wasser umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt 1 g oder 37 % der Theorie.

Die Substanz wurde zur Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1902 g Sbst.: 0.3671 g CO₂, 0.0747 g H₂O.

C₁₄H₁₄O₅N₂S. Ber. C 52.17, H 4.35.

Gef. » 52.21, » 4.36.

Das β -Naphthalinsulfo-*l*-asparagin ist in Wasser und Alkohol auch in der Hitze recht schwer löslich, leicht löslich in wäßriger Sodalösung. Es krystallisiert in feinen Blättchen vom Schmp. 192—193° (korr.).

Carbäthoxyl-*l*-asparagin.

5 g wasserhaltiges Asparagin werden in 34 ccm *n*-Natronlauge gelöst und mit 3.7 g Chlorkohlensäureäthylester kombiniert, indem man zum Abstumpfen der bei der Reaktion sich bildenden Salzsäure 1.7 g Soda zufügt. Die wäßrige Lösung wird zur Trockne verdampft und der Rückstand mit heißem Alkohol ausgezogen. Dieser scheidet beim Erkalten 5 g des Carbäthoxyl-*l*-asparagins ab.

Zur Analyse wurde es nochmals aus Wasser umkrystallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1363 g Sbst.: 0.2442 g CO₂, 0.0860 g H₂O. — 0.1790 g Sbst.: 17.0 ccm ¹/₁₀-*n*. Ammoniak.

C₇H₁₂O₅N₂. Ber. C 41.18, H 5.93, N 13.72.

Gef. » 40.96, » 5.92, » 13.30.

Das Carbäthoxyl-*l*-asparagin ist leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol, nur mäßig löslich in Aceton, überaus schwer löslich in Äther. Aus Alkohol krystallisiert es in schön ausgebildeten, meist langen, schmalen Prismen. Beim Erhitzen im Röhrchen schmilzt es bei 169—171° (korr.).

692. G. W. Heimrod und P. A. Levene: Die anodische Oxydation der Aldehyde.

[Aus dem Rockefeller Institute for Medical Research, New-York.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1908.)

Durch Versuche über die Oxydation von Aminosäuren an blanken Platin-Anoden wurden wir veranlaßt, entsprechende Versuche an Aldehyden zu machen, da sich in Analogie mit der rein chemischen Oxydation gezeigt hatte, daß die Aldehyde der nächst tieferen Kohlenstoffgruppe als erste Oxydationsprodukte der Aminosäuren auftreten.