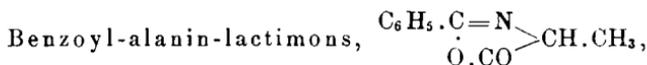


370. Ernst Mohr und Fritz Stroschein: Über die Lactimone des Benzoyl-alanins und des Benzoyl-phenyl-alanins¹⁾.

[Vorläufige Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 22. Juni 1909.)

Zur Darstellung des



wird Benzoylalanin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid 20 Minuten auf dem Dampfbade erhitzt. Die klare Lösung wird bei 0.2—0.5 mm fraktioniert destilliert; das Lactimon destilliert bei etwa 80° (Dampf-temperatur) als wasserklares, zähflüssiges Öl über, welches bald zu Nadeln oder Tafeln erstarrt. Ausbeute 95 % der theoretischen. Schmp. 39°.

0.2975 g Sbst.: 0.7456 g CO₂, 0.1424 g H₂O. — 0.1991 g Sbst.: 14.3 ccm N (23.7°, 752.4 mm).

C₁₀H₉O₂N. Ber. C 68.53, H 5.18, N 8.02.

Gef. » 68.35, » 5.35, » 7.94.

Das durch Titration mit 0.1-n. Natronlauge bestimmte Molekulargewicht lag zwischen 167 und 173 (ber. 175.1). Sehr leicht löslich in Äther, Benzol und Aceton, ziemlich leicht in Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff. Mit Wasser liefert das Lactimon sehr leicht Benzoylalanin, mit Ammoniak das Amid des Benzoylalanins²⁾ (Schmp. 227°), mit Alkohol den Äthylester²⁾ (Schmp. 76°).

Benzoylalanin-anilid³⁾, aus dem Lactimon durch Erwärmen mit Anilin gewonnen, bildet weiße Nadelchen vom Schmp. 175°. Umkrystallisierbar aus Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und verdünntem Alkohol.

0.1526 g Sbst.: 14.4 ccm N (20.8°, 753.4 mm).

C₁₆H₁₆O₂N₂. Ber. N 10.47. Gef. N 10.61.

Das Lactimon addiert in ätherischer Lösung ein Molekül Chlorwasserstoff unter Bildung des Chlorids des Benzoylalanins, C₆H₅.CO.NH.CH(CH₃).CO.Cl; voluminöses, weißes Pulver, welches sich bei 125° unter lebhafter Gasentwicklung zersetzt.

0.3706 g Sbst.: 0.2399 g AgCl. — 0.2903 g Sbst.: 18.0 ccm N (22.0°, 744.9 mm).

C₁₀H₁₀O₂NCl. Ber. Cl 15.76, N 6.64.

Gef. » 16.01, » 6.88.

¹⁾ Betr. Nomenklatur vergl. diese Berichte **40**, 998 [1907].

²⁾ Brenzinger, Ztschr. für physiol. Chem. **16**, 581 [1892].

³⁾ Curtius und van der Linden, Journ. für prakt. Chem. [2] **70**, 147 [1904].

Sehr empfindlich gegen Wasser; liefert mit Alkohol Benzoylalaninester (Schmp. 76°). Dasselbe Chlorid erhält man, wenn auch weniger rein, bei vorsichtiger Behandlung von Benzoylalanin mit Thionylchlorid (identifiziert durch Überführung in Benzoylalanin, sein Amid, Anilid und in der Äthylester).

Benzoyl-alanyl- α -aminoisobuttersäure, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$, entsteht aus Benzoylalaninlactimon und α -Ainoisobuttersäure in wäßriger, schwach alkalischer Lösung. Das Rohprodukt wurde mehrere Male mit wenig siedendem Wasser extrahiert und das Ungelöste aus siedendem Wasser umkrystallisiert. Farblose Blättchen vom Schmp. 199°.

0.3210 g Sbst.: 0.7092 g CO_2 , 0.1923 g H_2O . — 0.3204 g Sbst.: 29.7 ccm N (22.0, 736.4 mm). — 0.5531 g Sbst.: 19.97 ccm 0.1-n. NaOH.

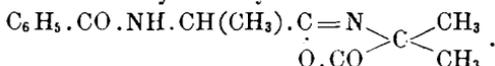
$C_{14}H_{18}O_4N_2$. Ber. C 60.39, H 6.52, N 10.07.

Gef. » 60.25, » 6.70, » 10.12.

Mol.-Gew. Ber. 278.2. Gef. 277.0.

Liefert beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid das

Lactimon der Benzoyl-alanyl- α -aminoisobuttersäure,



Darstellung und Isolierung wie beim Lactimon des Benzoylalanins; farblose Prismen; Siedepunkt etwa 138° bei 0.2—0.5 mm; Schmp. 116°.

0.2582 g Sbst.: 0.6111 g CO_2 , 0.1443 g H_2O . — 0.2731 g Sbst.: 26.5 ccm N (20.2°, 743.5 mm).

$C_{14}H_{16}O_3N_2$. Ber. C 64.57, H 6.20, N 10.79.

Gef. » 64.55, » 6.25, » 10.79.

In ätherischer Lösung liefert das Lactimon mit Ammoniak das Amid der Benzoyl-alanyl- α -aminoisobuttersäure, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$; feine, weiße Nadelbüschel; umkrystallisierbar aus Wasser oder Alkohol; Schmp. 209°.

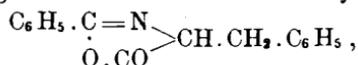
0.2042 g Sbst.: 26.7 ccm N (10.3°, 736.5 mm).

$C_{14}H_{19}O_3N_3$. Ber. N 15.19. Gef. N 15.08.

Das Lactimon des Benzoylalanins gibt beim Schütteln mit alkalischer Glykokoll- oder Alaninlösung die entsprechenden benzoilylierten Dipeptide¹⁾: Benzoyl-alanyl-glykokoll, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, Schmelzpunkt unscharf zwischen 166° und 174°, und Benzoyl-alanyl-alanin, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ (wahrscheinlich ein Gemenge zweier stereoisomerer Racemate), Schmp. unscharf zwischen 168° und 169°.

¹⁾ Curtius und van der Linden, Journ. für prakt. Chem. [2] 70, 148, 152 [1904].

Zur Darstellung des Lactimons des Benzoyl-phenyl-alanins,



wird Benzylhippursäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid kurze Zeit auf dem Dampfbade erwärmt; dann wird Essigsäure und ihr Anhydrid bei 15 mm und 60° abdestilliert und der Rückstand (zäher, hellgelber Sirup) beim Beginn der Krystallbildung mit dem Glasstab kräftig umgerührt. Weiße oder schwach gelbliche, steinharte Masse, die aus ätherischer Lösung durch Ligroin gefällt wird (feine Nadelbüschel); Schmp. 71°.

0.2907 g Sbst.: 0.8132 g CO₂, 0.1385 g H₂O. — 0.1655 g Sbst.: 8.2 ccm N (20.5°, 755.6 mm). — 0.5865 g Sbst.: 23.30 ccm 0.1-n. NaOH. — 0.5036 g Sbst.: 20.26 ccm 0.1-n. NaOH. — 0.5107 g Sbst.: 20.49 ccm 0.1-n. NaOH.

C₁₆H₁₃O₂N. Ber. C 76.46, H 5.22, N 5.59.

Gef. » 76.29. » 5.33, » 5.59.

Mol.-Gew. Ber. 251.1. Gef. 251.7, 248.6, 249.2.

Das Lactimon regeneriert mit warmem Wasser leicht Benzoyl-phenylalanin (Benzylhippursäure); mit Alkohol liefert es den Ester (Schmp. 90°), mit Ammoniak das Amid (Schmp. 196°), mit Anilin das Anilid (Schmp. 233°), mit Chlorwasserstoff das (nicht ganz reine) Chlorid der Benzylhippursäure (Schmp. 150—165° unter Zersetzung), mit Glykokoll in alkalischer Wasser-Aceton-Lösung Benzoyl-phenylalanin-glykokoll, C₆H₅.CO.NH.CH(C₇H₇).CO.NH.CH₂.CO₂H (Schmp. 230—240° unter Zersetzung).

371. Theodor Posner: Über die Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf Cumarin.

(Vorläufige Mitteilung.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 22. Juni 1909.)

Vor kurzem haben die HHrn. L. Francesconi und G. Cusmano¹⁾ eine Mitteilung über die Einwirkung des freien Hydroxylamins auf Cumarin veröffentlicht und in ihr die Bitte ausgesprochen, ihnen dies Arbeitsgebiet zu überlassen. Leider kann ich dieser Bitte nicht entsprechen, da ich eine Experimentaluntersuchung über die Einwirkung von Hydroxylamin auf kernsubstituierte Zimtsäuren und

¹⁾ Gazz. chim. Ital. 39, I, 189; Chem. Zentralbl. 1909, I, 1328.