

$\beta$ -Naphthol kuppelt. Ausbeute an reinem, krystallisiertem [Anilin-azo]-2-naphthol: 2.45 g.

Das zweite zu erwartende Spaltstück: 3-Methyl-4-nitro-5-isoxazolon war nicht zu fassen. Es muß unter den obwaltenden Experimentalbedingungen zerstört worden sein. Als wir die essig-salpetersaure Lösung bei einem besonderen Versuche im Soxhlet-Apparat mit Äther erschöpften, den Extrakt mit Wasser und Bicarbonat schüttelten und die ätherische Lösung verdunsteten, hinterblieb reines Phenol.

Die Spaltung des entsprechenden [*p*-Toluidin-azo]-isoxazolons (2 g) geschah in ähnlicher Weise. Auch hier wurde das gewonnene Diazoniumsalz mit  $\beta$ -Naphthol zusammengelegt. Wir erhielten 2 g schmelzpunktrees [*p*-Toluidin-azo]-2-naphthol.

Einwirkung von Salpetersäure auf [Anilin-azo]-acetessigester.

Eine Lösung von 2 g Substanz in 6 ccm Eisessig ließen wir in eine auf  $-18^{\circ}$  abgekühlte Salpetersäure einlaufen. Dabei stieg die Temperatur auf  $-10^{\circ}$ . Nachdem die Mischung beendet ist, verdünnt man sofort mit Eis, da beim längeren Stehenlassen weitergehende Zersetzung eintritt. Dann äthert man die Reaktionsflüssigkeit im Soxhlet-Apparat aus, verjagt den Äther und verdünnt die hinterbleibende eisessigsaurer Lösung mit Wasser. Das schwere, gelbe, sich abscheidende Öl erstarrt allmählich krystallinisch. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhält man gelbe Nadelchen vom Schmp.  $122^{\circ}$ : [*p*-Nitranilin-azo]-acetessigester.

Bei einem zweiten Versuch wurde etwas Diazobenzol nach bekannten Methoden nachgewiesen. Im wesentlichen findet also in diesem Falle Nitrierung des Ausgangsmaterials statt, in Nebenreaktion Diazospaltung.

#### 428. R. Engeland: Über erschöpfende Methylierung einiger Aminosäuren.

[Aus der physiol.-chem. Abteil. des Physiol. Instituts der Universität Marburg.]  
(Eingegangen am 1. Oktober 1910.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> habe ich darauf hingewiesen, daß die Produkte der erschöpfenden Methylierung der Aminosäuren sich besonders zum Nachweis und zur Bestimmung der letzteren eignen. Gleichzeitig sprach ich die Vermutung aus, daß die methylierten Aminosäuren,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 42, 2962 [1909].

namentlich die erschöpfend methylierten, die man als Betaine bezeichnet, eine große Bedeutung für den Stoffwechsel der Pflanzen und Tiere zukommt. Aus beiden Gründen ist eine Kenntnis der erschöpfend methylierten Aminosäuren, soweit sie als Eiweiß-Spaltungsprodukte in Betracht kommen, erforderlich.

Ich habe daher einige Aminosäuren der erschöpfenden Methylierung unterworfen, mit denen diese Operation noch nicht früher vorgenommen war.

Nämlich zunächst

### I. Die $\alpha$ -Amino- $\beta$ -phenylpropionsäure, das Phenyl-alanin.

Das synthetische Präparat wurde mit methylalkoholischer Kalilauge aufgenommen und mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl versetzt. Das Gemenge wurde mehrere Stunden auf dem Wasserbad in gelindem Sieden erhalten. Ab und zu wurde mit methylalkoholischer Kalilauge alkalisch gemacht und noch einigemal etwas Jodmethyl zugesetzt. Schließlich wurde mit etwas verdünnter Salzsäure neutralisiert und der Methylalkohol verjagt. Im Rückstand wurde durch Digerieren mit frisch gefälltem Chlorsilber das Jod durch Chlor verdrängt und durch Aufnehmen des zur Trockne abgedampften Filtrates mit Äthylalkohol vom Chlorkalium befreit. Die alkoholische Lösung wurde mit 20-proz. alkoholischem Platinchlorid ausgefällt und die Fällung aus heißem Wasser umkrystallisiert. Das in Wasser schwer lösliche Salz war die Platinchloriddoppelverbindung des *N*-Trimethyl-phenyl-alaninmethylesters.

0.1045 g Sbst.: 0.0249 g Pt.

( $C_{12}H_{20}NO_2$ )<sub>2</sub> Pt Cl<sub>6</sub>. Ber. Pt 22.9. Gef. Pt 22.9.

Das Salz schmilzt bei 177—178°. Mittels Schwefelwasserstoff wurde aus dieser Verbindung das Platin entfernt und so das Chlorid des *N*-Trimethyl-phenyl-alanins hergestellt, das krystallinisch und luftbeständig ist. Es wurde in das ziemlich schwer lösliche, goldgelbe Chloraurat übergeführt, welches analysiert wurde.

0.1410 g Sbst.: 0.1356 g CO<sub>2</sub>, 0.0490 g H<sub>2</sub>O. — 0.1278 g Sbst.: 0.0459 g Au.

$C_{12}H_{18}NO_2 \cdot AuCl_4$ . Ber. C 26.3, H 3.3, Au 36.0.

Gef. » 26.2, » 3.9, » 35.9.

Das Goldsalz schmolz bei 94—95°. Das Phenylalanin zeigt also bei der Methylierung ein durchaus normales Verhalten.

### II. $\alpha$ -Amino-glutarsäure, Glutaminsäure.

Die aus Eiweiß gewonnene Glutaminsäure wurde ganz in der oben geschilderten Weise behandelt. Es wurde aber nicht mit Pla-

tinchloridlösung, sondern mit gesättigter alkoholischer Quecksilberchloridlösung ausgefällt. Aus der zähen und fadenziehenden Fällung, die mit Quecksilberchloridlösung gut gewaschen war, wurden mit Schwefelwasserstoff die Chloride gewonnen. Diese wurden mit 30-proz. Goldchloridlösung in die Chloraurate übergeführt. Es waren zwei verschiedene Körper vorhanden. Ein schwerer lösliches, in gelben Nadeln krystallisierendes Goldsalz, das seinen Analysenzahlen nach sich von der Glutaminsäure um ein Plus von vier Methylgruppen unterscheidet.

0.1281 g Sbst.: 0.0935 g CO<sub>2</sub>, 0.0396 g H<sub>2</sub>O. — 0.1281 g Sbst.: 0.0468 g Au.

C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>4</sub>, H Au Cl<sub>4</sub>. Ber. C 19.9, H 3.3, Au 36.3.

Gef. > 19.9, > 3.5, > 36.5.

Schmp. 128°.

Möglicherweise liegt hier ein Dimethylester der *N*-Dimethylglutaminsäure vor. Doch wurde durch mehrstündiges Erhitzen des Chlorides mit verdünnter Salzsäure die Verbindung nicht verändert. Das aus dem so behandelten Chlorid hergestellte Goldsalz zeigte gleiche Eigenschaften und Zusammensetzung wie das Ausgangsmaterial.

0.1029 g Sbst.: 0.374 g Au.

Ber. Au 36.3. Gef. Au 36.4.

Neben diesem schwerer löslichen Goldsalz fand sich ein in Wasser sehr leicht lösliches, hygroskopisches, das sich stets zunächst als Öl abschied und immer erst nach längerem Stehen in der Kälte krystallinisch erstarrte. Die Analysenwerte stimmen gut zu dem Chloraurat einer Dimethylglutaminsäure.

0.1285 g Sbst.: 0.492 g Au.

C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>4</sub>, H Au Cl<sub>4</sub>. Ber. Au 38.3. Gef. Au 38.3.

Die Glutaminsäure zeigt also ein wesentlich anderes Verhalten als ihr niederes Homologes, die Asparaginsäure, die bei der erschöpfenden Methylierung unter Abspaltung ihres Stickstoffs in Form von Trimethylamin Fumarsäure liefert<sup>1)</sup>. Die Konstitution der bei der Methylierung der Glutaminsäure entstandenen Körper hoffe ich bald endgültig feststellen zu können; auch beabsichtige ich, die übrigen Eiweiß-Spaltungsprodukte auf ihr Verhalten bei der erschöpfenden Methylierung zu untersuchen, soweit dieselben darauf hin noch nicht geprüft sind.

<sup>1)</sup> Körner und Menozzi, Gazz. chim. Ital. 11, 2458.