

Mit Natriumhydrosulfit entsteht eine braunrote Küpe mit blauer Blume, aus der Baumwolle in roten Tönen angefärbt wird, die beim Verhängen in ein violettstichiges Blau übergehen.

Mit der weiteren Untersuchung von Anthrachinonyl-thiodiphenylaminen ist Hr. O. Eiser beschäftigt.

### 111. J. Novák: Über Alkylierung von Aminosäuren mit Dialkylsulfaten<sup>1)</sup>.

[Aus dem Chem. Versuchslabor. der landw. Landes-Versuchsanstalt in Brünn.]  
(Eingegangen am 29. Februar 1912.)

Die Bestimmungsmethoden der einzelnen Aminosäuren in den Eiweiß-Spaltungsprodukten, ausgenommen Glutaminsäure, Tyrosin, Histidin, Lysin und Arginin, für welche schon sehr gute Methoden ausgearbeitet sind, müssen trotz der unschätzbaren Dienste, welche die Estermethode nach E. Fischer bei dem Studium dieser Produkte geleistet hatte, doch noch als verbesserungsbedürftig angesehen werden. Durchschnittlich werden nur ca. 60% an Aminosäuren des ursprünglichen Eiweißkörpers mit den verwendeten Methoden rein erhalten und identifiziert, wobei der polypeptid-artigen Kupplung der Aminosäuren im Eiweißmolekül bei den Ausbeuteberechnungen keine Rechnung getragen wird.

In jenen Fällen, wo die Summe der gefaßten Aminosäuren eine höhere ist, wie z. B. bei der Hydrolyse von Hordein<sup>2)</sup> 71.32% und Gliadin<sup>3)</sup> sogar 83.54%, kommt stets eine der oben erwähnten Aminosäuren, normal die Glutaminsäure, in größerer Menge vor.

Durch Darstellung und näheres Studium der Derivate einzelner Aminosäuren von günstigeren physikalischen Eigenschaften, als es die der bisher verwendeten freien Aminosäuren sind, unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Ausbeuten, kann man für weitere Aminosäuren genauere, wenn auch nicht direkte Bestimmungsmethoden ausarbeiten.

Auf die Möglichkeit, für diese Zwecke die Bildung von schwer löslichen Salzen der Betaine mit Quecksilberchlorid, Goldchlorid und Platinchlorid auszunützen, hat R. Engeland<sup>4)</sup> aufmerksam gemacht, der auch die praktische Anwendung der Eigenschaften der Betain-

<sup>1)</sup> Teilweise abgedruckt in Rozpravy české akademie II. tř. XX. Nr. 4 (1911), vorgelegt am 11. November 1910.

<sup>2)</sup> B. Osborne und S. Clapp, Fr. 47, 590 [1908].

<sup>3)</sup> B. Osborne und Guest, J. biol. Chem. 9, 425 [1911].

<sup>4)</sup> B. 42, 2962 [1909].

doppelsalze zur Isolierung der Hydrolyseprodukte des Caseins demonstriert hat, wobei er die Alkylierung mit Methyljodid und Kaliumhydroxyd in der Kälte ausführte.

Ich habe in der vorliegenden Arbeit, unter besonderer Berücksichtigung der Ausbeutebestimmungen, die systematische Alkylierung der einzelnen Aminosäuren mit Dialkylsulfaten ausgeführt. Die Ergebnisse dieser Arbeit konnten vorläufig als Grundlage einer quantitativen Bestimmungsmethode der Asparaginsäure, die auch bald an dieser Stelle veröffentlicht werden soll, verwendet werden.

Die allgemeine Anwendungsmöglichkeit des Dimethylsulfates zu Alkylierungszwecken, die an vielen Beispielen demonstriert wurde, bietet gegenüber dem Methyljodid sehr viele Vorteile, besonders in Bezug auf ausgezeichnete Ausbeuten und Arbeiten bei normaler Temperatur und normalem Druck.

Dagegen wurde das homologe Diäthylsulfat zu Alkylierungszwecken sehr wenig verwendet. H. Decker<sup>1)</sup> konstatierte, daß die Alkylierung des 8-Nitrochinolins mit Diäthylsulfat viel weniger energisch verläuft als mit Dimethylsulfat. Die Schwierigkeiten, welche bei der Darstellung des Diäthylsulfates auftreten<sup>2)</sup>, deuten schon darauf hin, daß das Alkylieren mit Diäthylsulfat anders verlaufen wird, als mit Dimethylsulfat. Ich habe in der vorliegenden Arbeit dieses vorausgesehene, verschiedene Verhalten beider Schwefelsäureester gegenüber dem Glykokoll, Alanin, Leucin und Asparaginsäure bestätigt gefunden.

Das Verhalten des Dimethylsulfates in alkalischer Lösung gegenüber den  $\alpha$ -Aminosäuren ist analog jenem von Methyljodid, besitzt aber vor diesem die Vorzüge in Bezug auf praktisch quantitative Ausbeuten und Einfachheit des Alkylierens.

Neben der Einwirkung von Dimethylsulfat auf  $\alpha$ -Amino-monocarbonsäuren wurde seine Einwirkung auch auf Asparaginsäure und Glutaminsäure studiert.

Asparaginsäure wird mit Dimethylsulfat, ähnlich wie auch mit Methyljodid und Kalihydrat<sup>3)</sup>, in Fumarsäure übergeführt. Die Aminogruppe wird dabei in Form von Trimethylamin abgespalten, das dann teilweise durch das überschüssige Dimethylsulfat weiter in das quartäre Ammoniumderivat übergeführt wird.

<sup>1)</sup> B. 38, 1144 [1905].

<sup>2)</sup> Claesson, J. pr. [2] 19, 245 [1879]; Nef, A. 309, 152 [1899]; R. Weinland und K. Schmied, B. 38, 2327 [1905].

<sup>3)</sup> Körner und Menozzi, G. 11, 2458 [1881].

Glutaminsäure wird durch das Dimethylsulfat nicht nur in der Aminogruppe, sondern auch in den Carboxylgruppen alkyliert, und es entsteht bei sehr guten Ausbeuten (91–92 %) wahrscheinlich der Dimethylester der *N*-Trimethyl-glutaminsäure.

Das Diäthylsulfat reagiert im allgemeinen mit den entsprechenden Aminosäuren viel weniger energisch, als das Dimethylsulfat, unter gleichzeitiger Bildung von niedrigeren Alkylierungsstufen, welche mit dem Dimethylsulfat bei den gewählten experimentellen Bedingungen in keinem Falle erhalten wurden.

Glykokoll liefert noch ca. 15.5% Triäthyl-betain neben ca. 12% Äthylester der *N*-Diäthylamino-essigsäure und *N*-Diäthylamino-essigsäure, welche durch sekundäre Verseifung des Äthylesters der *N*-Diäthylaminoessigsäure entstanden ist.

Bei der Alkylierung des Alanins mit Diäthylsulfat konnte die Bildung des Triäthyl-propionbetains nicht mehr nachgewiesen werden. Es gelang nur die Isolierung des Äthylesters der *N*-Diäthylamino-propionsäure neben der *N*-Diäthylamino-propionsäure und *N*-Monoäthyl-aminopropionsäure, die durch Verseifung der entsprechenden Ester entstanden waren.

Mit Leucin reagiert schon das Diäthylsulfat ganz unbedeutend. Nach der Einwirkung, die bei sämtlichen Aminosäuren unter den gleichen experimentellen Bedingungen ausgeführt wurde, konnten ca. 64 % des verwendeten Leucins zurückgewonnen werden; nebenbei wurde in geringer Menge ein Kupfersalz isoliert, dessen Kupfergehalt am besten auf das Kupfersalz der *N*-Monoäthylamino-isobutyl-essigsäure stimmt.

Die Einwirkung des Diäthylsulfates auf Asparaginsäure ist wenig energisch: nur ca. 20% der verwendeten Säure werden in Fumarsäure übergeführt; die abgespaltene Aminogruppe wird zu Diäthylamin alkyliert.

Bei der Alkylierung von Glutaminsäure mit Diäthylsulfat konnten keine gut definierten Produkte gefaßt werden.

#### Experimenteller Teil.

Gearbeitet wurde in wäßriger alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat meistens bei normaler Temperatur; mit Diäthylsulfat wurde stets am Wasserbade schwach angewärmt. Durch diese Arbeitsweise konnte nur die eine Alkylgruppe des Schwefelsäureesters zur Alkylierung ausgenützt werden. Zur Alkylierung der Amino-monocarbonsäuren wurden auf 1 Mol.-Gew. der Säure  $4\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Dialkylsulfat und  $4\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd genommen; bei den Amino-dicarbonsäuren auf 1 Mol.-Gew. Säure je 6 resp. 8 Mol.-Gew. Dialkylsulfat und Kaliumhydroxyd.

Die abgewogenen Aminosäuren wurden in einem 300—500 ccm fassenden Kolben in möglichst kleiner Menge Wasser aufgelöst, mit reinem Kaliumhydroxyd neutralisiert und dann bei normaler Temperatur abwechselnd in kleinen Portionen die berechneten Mengen von konzentriertem Kaliumhydroxyd und Schwefelsäureester eingetragen, wobei die Lösung stets alkalisch gehalten wurde. Eine neue Portion an Dialkylsulfat wurde erst dann zugesetzt, nachdem bei häufigem Schütteln des Kolbeninhaltes das Alkylierungsmittel vollständig verschwunden war. Bei der Alkylierung mit Dimethylsulfat mußte der Kolbeninhalt wegen der starken Erwärmung mit Leitungswasser gekühlt werden. Die Zersetzung des Diäthylsulfates verläuft viel langsamer. Bei normaler Temperatur verschwindet das Diäthylsulfat erst nach längerer Zeit. Gewöhnlich wurde die zu alkylierende Lösung auf ca. 60° angewärmt und dann portionsweise mit Diäthylsulfat geschüttelt. Bei der Alkylierung des Glykokolls mit Diäthylsulfat wurde neben der normalen Arbeitsweise auch einmal die alkalische Glykokoll-Lösung bis auf 90° erwärmt und der Zusatz von Diäthylsulfat so bemessen, daß die Lösung in ruhigem Kochen erhalten wurde.

Nach dem Verschwinden der Dialkylsulfate wurde die noch immer alkalisch gehaltene Lösung behufs Zersetzung des eventl. noch unzersetzten Schwefelsäureesters eine halbe Stunde auf dem Drahtnetze gekocht, dann mit verdünnter Schwefelsäure vorsichtig neutralisiert und auf dem Wasserbade bis zum Sirup eingedampft.

Die Trennung des entstandenen alkylschwefelsauren Kaliums resp. Kaliumsulfats von den gebildeten alkylierten Produkten der Aminosäuren wurde mit kaltem 95-proz. Alkohol durchgeführt, in dem das methylschwefelsaure Kalium sehr schwer, das äthylschwefelsaure Kalium schwer löslich, die alkylschwefelsauren Salze der alkylierten Aminosäuren sehr leicht löslich sind. Die Extraktion des eingedampften Sirups mit 95-proz. Alkohol wurde stets zweimal wiederholt. Die gewonnenen Extrakte wurden nach dem Verdünnen mit gleichem Volumen Wasser wieder auf dem Wasserbade bis zur Sirupkonsistenz eingedampft und dann nochmals mit 95-proz. Alkohol extrahiert, wodurch das meiste alkylschwefelsaure Kalium entfernt wurde. Die zuletzt gewonnenen und eingedampften Extrakte bilden schwach gelblich gefärbte Sirupe, die sehr leicht in absolutem Alkohol löslich sind. Zur weiteren Verarbeitung habe ich sie in wenig heißem Wasser aufgelöst und unter Zusatz von verdünnter Salzsäure mehrere Stunden auf dem Drahtnetze unter Ersatz des verdampften Wassers erhitzt, um die alkylschwefelsauren Salze resp. die Alkylschwefelsäure zu zersetzen. Die gebildete freie Schwefelsäure wurde mit Bariumchlorid

gefällt, das Filtrat konzentriert, weiter erhitzt und nach 3 Stunden mit Chlorbarium geprüft, ob noch etwa weitere Schwefelsäure abgespalten wurde. Schließlich wurde die Lösung auf dem Wasserbade stark konzentriert und zur Entfernung des im Überschuß zugesetzten Chlorbariums und des durch Zersetzung des noch etwa vorhandenen alkylschwefelsauren Kaliums entstandene Chlorkalium mit 95-proz. Alkohol aufgenommen. Die resultierenden Chlorhydrate der alkylierten Aminosäuren wurden dann zur Darstellung weiterer Derivate verwendet.

#### Glykokoll und Dimethylsulfat.

Verwendet wurde das käufliche, einmal aus warmem Alkohol umkrystallisierte Glykokoll. Das Dimethylsulfat wurde vor der Verwendung durch Schütteln mit fester Soda und Destillation im Vakuum gereinigt.

Die resultierenden Chlorhydrate wurden von dem überschüssigen Bariumchlorid und entstandenen Kaliumchlorid durch Extraktion mit 95-proz. Alkohol in der Wärme befreit und die alkoholische Lösung nach Zusatz von Wasser zur Trockne verdampft.

Durch Digestion des Trockenrückstandes mit kaltem absolutem Alkohol wurde ein Teil des Chlorhydrates gelöst, das mit Platinchlorid ein Doppelsalz lieferte. Bei Verwendung von 10 g Glykokoll wurden 0.61 g Platindoppelsalz gewonnen; dieses ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich, schwer löslich in heißem, unlöslich in kaltem 95-proz. Alkohol. Durch Umkrystallisieren aus warmem 90-proz. Alkohol wurde es in sehr feinen, langen, blaßgelben Nadeln erhalten.

Die erhaltenen Analysenzahlen stimmen gut auf das Platindoppelsalz des Chlorhydrates des *N*-Trimethyl-glykokollmethylesters.

0.4103 g Sbst. bei 100° getrocknet: 0.1197 g Pt, 0.5271 g AgCl.

$(C_6H_{14}NO_2Cl)_2PtCl_4$ . Ber. Pt 29.01, Cl 31.65.

Gef. » 29.17, » 31.78.

Der in absolutem Alkohol unlösliche Rückstand von Betainchlorhydrat, der in einem Falle 18.9 g, in einem anderen 19.2 g wog, wurde aus Wasser umkrystallisiert und in großen, tafelförmigen Krystallen vom Schmp. 228.4° (korr. unter Zersetzung) erhalten. Auch wurde das Platin- und Golddoppelsalz dargestellt.

Das einmal aus Wasser umkrystallisierte Platindoppelsalz ergab bei der Analyse:

0.7082 g Sbst.: 0.2153 g Pt, 0.9414 g AgCl.

$(C_5H_{12}NO_2Cl)_2PtCl_4$ . Ber. Pt 30.30, Cl 33.02.

Gef. » 30.41, » 32.89.

Die Analyse des Golddoppelsalzes ergab:

0.3671 g Subst.: 0.1577 g Au.

$C_5H_{12}NO_2Cl, AuCl_3$ . Ber. Au 43.13. Gef. Au 42.96.

Das Glykokoll zeigt also bei der Methylierung mit Dimethylsulfat ein normales Verhalten, indem das Trimethylbetain (Ausbeute 92.6 % und 93.8 %) neben kleinen Mengen (1.3 %) *N*-Trimethylamino-essigsäure-methylester gebildet wird.

Nur in diesem Falle gelang es, die Bildung von Betainester unter den gewählten Bedingungen nachzuweisen. Bei der Methylierung anderer Aminosäuren konnte seine Bildung nicht konstatiert werden.

#### Glykokoll und Diäthylsulfat.

Das verwendete Diäthylsulfat (Merck) war vor der Verwendung nicht weiter gereinigt. Aus 5 g Glykokoll wurden erhalten 11.6 g eines schwach gelblichen Sirups, der dann in zwei Hälften geteilt wurde, die separat zur Untersuchung gelangten.

Die erste Hälfte wurde mit Platinchlorid gemengt und bis zur beginnenden Krystallisation eingeengt; die dann in der Kälte auskrystallisierten dicken Nadeln (3.8 g) wurden abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen und aus warmem Alkohol umkrystallisiert. Erhalten wurden 2.9 g orangegelb gefärbte Blättchen, die bei 217—218.5° (korr.) unter Zersetzung schmelzen.

Durch Analyse wurde dieses Salz als das Platindoppelsalz des Triäthylbetains,  $(C_8H_{18}NO_2Cl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ , identifiziert.

0.8247 g lufttr. Subst.: 0.0401 g  $H_2O$ . — 0.5999 g wasserfreie Subst.: 0.1600 g Pt.

$(C_8H_{18}NO_2Cl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ . Ber.  $H_2O$  4.71. Gef.  $H_2O$  4.86.

$(C_8H_{18}NO_2Cl)_2PtCl_4$ . » Pt 26.78. » Pt 26.67.

Die durch Zersetzung des Platindoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff und Silberoxyd erhaltene Lösung der freien Base löste in der Siedehitze kein Kupferhydroxyd auf.

Die Mutterlauge von der Krystallisation der dicken Nadeln vom Platindoppelsalz des Triäthylbetains wurde dann so weit eingeengt, daß sie beim Abkühlen strahlenförmig erstarrte. Die ganze Masse wurde dann in 20 ccm absolutem Alkohol gelöst und filtriert. Nach ca. 1 Stunde schied sich aus dem Filtrate noch 0.13 g orangegelbe Blättchen vom Platindoppelsalz des Triäthylbetains aus. Die jetzt nochmals filtrierte Lösung wurde mit dem 3-fachen Volumen Äther gemengt, wodurch ein Platindoppelsalz (2.9 g) in orangen Nadeln ausgeschieden wurde. Das abfiltrierte und mit Äther gewaschene Doppelsalz wurde in einer kleinen Menge Wasser gelöst und im Exsiccator über Chlorcalcium der Krystallisation überlassen. Das Salz

krystallisiert in schönen, regelmäßig entwickelten, wasserfreien Tafeln des monosymmetrischen Systems und schmilzt bei 140—142° (korr.) ohne Zersetzung.

0.4984 g Sbst.: 0.1337 g Pt.

(C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>NO<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. Ber. Pt 26.78. Gef. Pt 26.82.

Die Substanz enthält also dieselbe Platinmenge wie das Platindoppelsalz des Triäthylbetains, unterscheidet sich aber von diesem durch Krystallform, Löslichkeit, Schmelzpunkt und Wassergehalt. Durch Entfernung von Platin und Chlor mit feuchtem Silberoxyd liefert das Filtrat in der Siedehitze mit Kupferhydroxyd eine lasurblau gefärbte Lösung. Es liegt also das Platindoppelsalz des *N*-Diäthylamino-essigsäure-äthylesters vor.

Die Mutterlauge von dem durch Äther aus alkoholischer Lösung gefällten Platindoppelsalze, die nach der Befreiung von Platin und Chlor mit Kupferhydroxyd eine tief blaue Lösung lieferte, war durch Einengen nicht mehr zur Krystallisation zu bringen.

Die zweite Hälfte der sirupösen Chlorhydrate wurde von Chlor mit feuchtem Silberoxyd, von aufgelöstem Silber mit Schwefelwasserstoff befreit und mit Kupferhydroxyd aufgeköcht. Die lasurblau gefärbte Lösung mußte dann im Exsiccator über Chlorcalcium konzentriert werden, weil das gebildete Kupfersalz bereits bei der Wasserbadtemperatur hydrolysiert wird.

In drei Fraktionen wurden dann 0.97, 0.80 und 0.21 g ultramarinblau gefärbte Nadeln erhalten. Zur Analyse wurden die vereinigten Fraktionen aus sehr kleinen Mengen Wasser umkrystallisiert. Die erhaltenen Zahlen stimmen sehr gut auf das Kupfersalz der *N*-Diäthylamino-essigsäure, (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cu + 2 H<sub>2</sub>O.

0.8985 g lufttr. Sbst.: 0.1627 g H<sub>2</sub>O bei 100°. — 0.5734 g wasserfreie Sbst.: 0.1411 g CuO.

(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cu + 2 H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 18.20. Gef. H<sub>2</sub>O 18.10.

(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cu. » Cu 19.63. » Cu 19.67

Es wurden also im ganzen erhalten aus 5 g Glykokoll 7.86 g Platindoppelsalz des Triäthylbetains, 5.76 g Platindoppelsalz des *N*-Diäthylaminosäure-äthylesters und 3.96 g Kupfersalz der *N*-Diäthylaminosäure; in einem anderen Kontrollversuche aus 10 g Glykokoll 14.24 g Platindoppelsalz des Triäthylbetains und 7.10 g Kupfersalz der *N*-Diäthylamino-essigsäure.

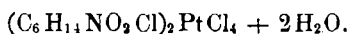
In Wirklichkeit muß die Menge der entstehenden *N*-Diäthylamino-essigsäure eine viel größere sein wegen der ziemlich großen Flüchtigkeit der freien Säure, welche auf folgende Weise nachgewiesen wurde:

0.893 g des Kupfersalzes wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat im Vakuum zuerst über Chlorcalcium, später über Phosphorpentoxyd verdampft. Der zurückgebliebene Sirup wog 0.682 g statt der theoretischen Menge von 0.592 g. Er wurde in heißem Wasser aufgelöst und auf dem Wasserbade abgedampft. Nach mehrmaligem Wiederholen dieser Operation wog der Rückstand nur 0.416 g. Dabei hatten sich an den kälteren Stellen der Glasschale bis 8 mm lange, weiße Nadeln abgesetzt, die, mit Kupferhydroxyd aufgeköcht, eine blaue Lösung gaben. Durch weiteres zwölfstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade blieb nur 0.166 g Substanz zurück. Das Chlorhydrat der *N*-Diäthylaminoessigsäure ist nicht flüchtig, was durch Parallelversuch festgestellt wurde.

#### *d,l*-Alanin und Dimethylsulfat.

Das verwendete Präparat wurde nach Strecker<sup>1)</sup> dargestellt. Schmp. 295°.

10 g Alanin lieferten 18.0 g eines gelblichen Sirups, der beim längeren Stehen krystallinisch erstarrte. 9 g dieser Chlorhydrate liefern mit Platinchlorid 16.6 g eines Platindoppelsalzes, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser in orangen Blättchen erhalten wurde. Schmp. 210—212° (korr.) unter Zersetzung. Die Analysenzahlen stimmen sehr gut auf das Platindoppelsalz des Trimethylpropionbetains von der Zusammensetzung



1.0060 g lufttr. Sbst.: 0.0524 g H<sub>2</sub>O bei 105°. — 0.6613 g wasserfreie Sbst.: 0.1918 g Pt, 0.8428 g AgCl.

(C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>NO<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 5.08. Gef. H<sub>2</sub>O 5.20.

(C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>NO<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. Ber. Pt 29.01, Cl 31.65.

Gef. » 29.00, » 31.53.

Die weiteren 9 g der Chlorhydrate wurden mit Silberoxyd und Schwefelwasserstoff behandelt und die freien Basen mit Kupferhydroxyd aufgeköcht, wobei eine nur ganz schwach grünlich-blaue Lösung entstand. Es entstehen also unter den gewählten Bedingungen bei der Alkylierung des *d,l*-Alanins mit Dimethylsulfat neben dem Trimethylpropionbetain (83.6 %) keine weniger alkylierten Verbindungen.

#### *d,l*-Alanin und Diäthylsulfat.

10 g Alanin lieferten 23.6 g eines schwach gelblichen Sirups, der nach längerem Stehen krystallinisch erstarrte. Diese Krystallmasse wurde mit 25 ccm kaltem, absolutem Alkohol angerührt und rasch auf der Pumpe abgesaugt. Die auf diese Weise erhaltenen 8.8 g fester und 15.1 g sirupöser Chlorhydrate wurden dann separat aufgearbeitet.

<sup>1)</sup> A. 75, 29 [1850].



Die festen Chlorhydrate wurden bei ca. 70° mit feuchtem Silberoxyd behandelt und das Filtrat, nach dem Ausfällen des aufgelösten Silbers durch Schwefelwasserstoff, mit feuchtem Kupferhydroxyd aufgeköcht. Die entstandene, dunkelviolett gefärbte Lösung wurde dann im evakuierten Exsiccator zur Krystallisation eingeengt, weil sie beim Konzentrieren auf dem Wasserbade Kupferhydroxyd ausscheidet.

Nach genügender Konzentration im Exsiccator schieden sich in einigen Fraktionen violettrot gefärbte Blättchen aus, die in kaltem Wasser sehr leicht, dagegen in absolutem Alkohol schwer löslich waren. Die im ganzen erhaltenen 5.36 g dieses Kupfersalzes wurden dann nochmals aus Wasser umkrystallisiert. Durch Analyse wurde das Kupfersalz der *N*-Diäthylamino-propionsäure festgestellt von der Zusammensetzung  $(C_7H_{14}NO_2)_2Cu$ .

0.3074 g Sbst.: 0.0700 g CuO.

$(C_7H_{14}NO_2)_2Cu$ . Ber. Cu 18.06. Gef. Cu 18.19.

Die sirupösen Chlorhydrate (15.1 g) wurden in Wasser aufgelöst, in der Kälte mit feuchtem Silberoxyd behandelt, rasch filtriert und das Filtrat dreimal mit alkoholfreiem Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde nach dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat im Vakuum von Äther befreit und schließlich destilliert; der Siedepunkt der Hauptfraktion lag bei 86° und 18 mm. Im ganzen wurden 3.48 g eines Esters gewonnen, von einem sehr an die Ester der Aminosäuren erinnernden Geruche, der schwer in kaltem Wasser, leicht in verdünnter Salzsäure und einer Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure löslich war. Durch Bereitung und Analyse des Platin- und Golddoppelsalzes wurde die Substanz als *N*-Diäthylamino-propionsäure-äthylester identifiziert.

Das Platindoppelsalz wurde erhalten durch Mischen des Esters mit Platinchlorwasserstoffsäure in absolut-alkoholischer Lösung in Form von feinkrystallinischem, orangem Pulver. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol wurden dann monokline Tafeln erhalten vom Schmp. 114—116° (korr.).

0.4371 g Sbst.: 0.1139 g Pt.

$(C_9H_{20}NO_2Cl)_2PtCl_4$ . Ber. Pt 25.80. Gef. Pt 26.05.

Das Golddoppelsalz fällt aus verdünnter wäßriger Lösung in Form eines krystallinischen, gelben Salzes.

0.1720 g Sbst.: 0.0664 g Au.

$C_9H_{20}NO_2Cl, AuCl_3$ . Ber. Au 38.42. Gef. Au 38.60.

Die nach dem Ausäthern des *N*-Diäthylamino-propionsäure-äthylesters zurückbleibende Lösung wurde nach Verjagen des gelösten Äthers mit Schwefelwasserstoff behandelt und in zwei Teilen weiter verarbeitet.

Die erste Hälfte (5.6 g Sirup) wurde mit 6.5 g  $H_2PtCl_6$  vermengt und stark eingeengt. Durch längeres Stehen bei 5° wurden 2.9 g orange gefärbte Säulen ausgeschieden, die mit wenig absolutem Alkohol nachgewaschen, von Platin und Chlor befreit und schließlich in das Kupfersalz übergeführt wurden. Das erhaltene Kupfersalz (0.9 g) wurde durch Analyse als Kupfersalz der *N*-Diäthylamino-propionsäure identifiziert.

Das Filtrat von dem bei 5° ausgeschiedenen Platindoppelsalze wurde auch von Platin und Chlor befreit, mit Kupferhydroxyd aufgeköcht und die entstandene azurblaue Lösung im Exsiccator eingeeengt. In zwei Fraktionen wurden erhalten 1.85 g eines Kupfersalzes, welches sehr leicht in kaltem Wasser und absolutem Alkohol löslich war. Durch Analyse wurde das noch zweimal aus Wasser umkrystallisierte Salz als das Kupfersalz der *N*-Monoäthylamino-propionsäure von der Zusammensetzung  $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$  identifiziert.

0.5808 g lufttr. Stbst.: 0.0616 g  $\text{H}_2\text{O}$  bei 100°. — 0.3129 g wasserfreie Stbst.: 0.0850 g  $\text{CuO}$ .

$\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  10.86. Gef.  $\text{H}_2\text{O}$  10.60.  
 $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2$ . » Cu 21.49. » Cu 21.71.

Die zweite Hälfte der nach dem Ausäthern des Esters zurückgebliebenen wäßrigen Lösung wurde durch Schwefelwasserstoff von Silber befreit und durch Kochen mit Kupferhydroxyd in die Kupfersalze übergeführt. In 4 Fraktionen wurden 2.78 g Kupfersalze erhalten, die sich als ein Gemisch von *N*-diäthylamino-propionsaurem Kupfer und *N*-monoäthylamino-propionsaurem Kupfer erwiesen. Ihre Trennung in 1.2 g *N*-diäthylamino-propionsaures Kupfer und 1.4 g *N*-monoäthylamino-propionsaures Kupfer gelang sehr leicht durch wiederholte Behandlung mit kaltem, absolutem Alkohol, in dem das *N*-monoäthylaminopropionsaure Salz sehr leicht, das *N*-diäthylaminopropionsaure Salz dagegen schwer löslich ist.

Im ganzen gewann man aus 10 g *d,l*-Alanin folgende Mengen durch Analyse identifizierter Verbindungen:

7.48 g *N*-diäthylamino-propionsaures Kupfer, 3.25 g *N*-monoäthylamino-propionsaures Kupfer und 3.48 g *N*-Diäthylaminopropionsäure-äthylester.

Auffallend ist die sehr leichte Hydrolyse der Kupfersalze der *N*-Diäthyl- und *N*-Monoäthylaminopropionsäure, welche bereits durch Wasser von 90° bewirkt wird.

Bei der Alkylierung des *d,l*-Alanins mit Diäthylsulfat konnte die Bildung des entsprechenden Betains nicht mehr nachgewiesen werden. Es entstand nur neben dem *N*-Diäthylaminopropionsäure-äthylester bzw. der aus ihm durch Verseifung entstehenden *N*-Diäthylaminopropionsäure noch die *N*-Monoäthylaminopropionsäure.

#### *d,l*-Leucin und Dimethylsulfat.

Das zur Alkylierung verwendete Leucin wurde synthetisch nach E. Schulze und Likiernik<sup>1)</sup> dargestellt.

4 g dieses Präparates lieferten 7.25 g Chlorhydrate, die direkt in das Platindoppelsalz übergeführt wurden, von welchem in 4 Fraktionen im ganzen 10.24 g erhalten wurden. Sie bilden nach

<sup>1)</sup> H. 17, 513 [1893].

zweimaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser orange gefärbte Blättchen, die schwer in kaltem, leichter in warmem Wasser und unlöslich in Alkohol sind. Das wasserfreie Salz schmilzt bei 217—218° (korr.) unter Zersetzung. Die Analysenresultate stimmen sehr gut auf das Platindoppelsalz des Trimethyl-isobutylaceto-betaïns von der Zusammensetzung  $(C_9H_{20}NO_2Cl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ .

Das Krystallwasser wird durch Trocknen bei 99° nicht ausgehoben, denn 1.8067 g Substanz verloren nach 7-stündigem Trocknen bei dieser Temperatur nur 0.0010 g an Gewicht. Dagegen verloren diese 1.8067 g durch weiteres 4-stündiges Trocknen bei 105° weitere 0.0760 g.

$(C_9H_{20}NO_2Cl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ . Ber.  $H_2O$  4.55. Gef.  $H_2O$  4.21.

0.5980 g wasserfreie Subst.: 0.1534 g Pt.

$(C_9H_{20}NO_2Cl)_2PtCl_4$ . Ber. Pt 25.80. Gef. Pt 25.62.

Das Platindoppelsalz wurde nach der Abscheidung des Platins durch Schwefelwasserstoff in das Golddoppelsalz übergeführt. Dieses ist in heißem Wasser schwer, in kaltem fast unlöslich und scheidet sich beim Abkühlen einer heißen, konzentrierten Lösung in Kugeln aus, die bald krystallinisch werden. Zur Analyse wurde das Goldsalz aus ca. 50-proz. Alkohol umkrystallisiert. Goldgelbe Blättchen, Schmp. 164—165° (korr.).

0.4334 g Subst.: 0.1657 g Au. — 0.6761 g Subst.: 0.7488 g AgCl.

$C_9H_{20}NO_2Cl, AuCl_3$ . Ber. Au 38.42, Cl 27.63.

Gef. » 38.23, » 27.39.

Die bei der Methylierung von *d,l*-Leuciu mit Dimethylsulfat erhaltene Ausbeute an Platindoppelsalz des Trimethyl-isobutylaceto-betaïns beträgt 86.7 %.

#### *d,l*-Leucin und Diäthylsulfat.

3.8 g Leucin lieferten 5.25 g sirupöser Chlorhydrate. Diese wurden mit Silberoxyd und Schwefelwasserstoff behandelt, das klare Filtrat zur Trockne abgedampft und mit 95-proz. Alkohol in der Kälte umgerührt. Ungelöst blieben 2.4 g weißer Blättchen von dem Aussehen des verwendeten Leucins. Sie wurden mit Kupferhydroxyd aufgeköcht und das resultierende Kupfersalz nach dem Abdampfen aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Blaßblaue Nadeln.

0.1732 g Subst.: 0.0418 g CuO.

$(C_6H_{12}NO_2)_2Cu$ . Ber. Cu 19.62. Gef. Cu 19.27.

Die in 95-proz. Alkohol gelöste Substanz wurde in wäßriger Lösung mit Platinchlorwasserstoffsäure gemischt und bis zur Sirupkonsistenz eingedampft. Auch nach längerem Stehen in der Kälte wurden keine Krystalle erhalten. Auch entstand keine Fällung als der sehr dicke Sirup in absolutem Alkohol aufgelöst und mit dem gleichen Volumen absolutem Äther

gemengt wurde. Nach Entfernung des Alkohols und Äthers im Vakuum wurde das Platindoppelsalz in das Goldsalz übergeführt. Dieses fällt aus wäßriger Lösung in gelben Kugeln aus, die in der Kälte nicht erstarren, sondern bei längerem Stehen Goldblättchen ausscheiden.

Endlich wurde das Golddoppelsalz in das Kupfersalz übergeführt, das in Form eines violett gefärbten Pulvers aus heißem Wasser erhalten und aus 80-proz. Alkohol umkrystallisiert wurde.

0.1401 g wasserfreie Stbst.: 0.0282 g CuO, entsprechend 16.10 % Cu. Am besten würde diese Kupfermenge auf das Kupfersalz der *N*-Äthylaminoisobutyl-essigsäure mit 16.73 % Kupfer stimmen.

#### *d,l*-Phenyl-alanin und Dimethylsulfat.

Aus 2.5 g synthetischem Phenyl-alanin wurden erhalten 4.4 g fester Chlorhydrate. Diese lieferten, mit 6 g Platinchlorwasserstoffsäure gemengt, in 2 Fraktionen im ganzen 6.11 g eines wasserhaltigen Platindoppelsalzes. Zur Analyse wurde dieses aus heißem Wasser umkrystallisiert: orange gefärbte, monokline Tafeln, schwer löslich in kaltem, nicht in heißem Wasser. Schmp. 195.5—196.5° (korr.) unter Zersetzung. Durch Analyse wurde dieses Salz als Platindoppelsalz des Trimethyl-phenyl-propionbetains identifiziert.

0.4086 g Stbst.: 0.0103 g H<sub>2</sub>O bei 105°. — 0.2819 g wasserfreie Stbst.: 0.0669 g Pt.

(C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>NO<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 2.13. Gef. H<sub>2</sub>O 2.52.

(C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>NO<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. » Pt 23.67. » Pt 23.73.

Das Platindoppelsalz wurde auch in das im kalten Wasser schwer, im heißen Wasser wenig mehr lösliche Golddoppelsalz übergeführt. Zur Analyse wurde es aus heißem 50-proz. Alkohol, in dem es leichter löslich ist, umkrystallisiert. Gelbe Blättchen. Schmp. 93—94° (korr.).

0.7867 g lufttr. Stbst.: 0.0244 g Gewichtsverlust, über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet. — 0.3602 g wasserfreie Stbst.: 0.1307 g Au.

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>NO<sub>2</sub>Cl, AuCl<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 3.18. Gef. H<sub>2</sub>O 3.10.

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>NO<sub>2</sub>Cl, AuCl<sub>3</sub>. » Au 36.03. » Au 36.28.

Auch die Alkylierung von Phenylalanin mit Dimethylsulfat verläuft ganz normal, und es entsteht in ausgezeichneter Ausbeute (95.9 %) das Trimethyl-phenyl-propionbetain. Die Bildung des *N*-Trimethyl-phenyl-alaninmethylsters, die bei der Methylierung des Phenylalanins mit Jodmethyl Engeland<sup>1)</sup> beobachtet hat, konnte ich bei der gewählten Arbeitsweise nicht feststellen.

#### *l*-Asparaginsäure und Dimethylsulfat.

Die verwendete Asparaginsäure wurde dargestellt aus käuflichem Asparagin nach Schiff<sup>2)</sup>.

Die durch Alkylierung von 5 g Asparaginsäure entstandene, schwach saure Lösung schied nach dem Einengen und Erkalten farb-

<sup>1)</sup> B. 43, 2663 [1910].

<sup>2)</sup> B. 17, 2929 [1884].

lose, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche, kaliumhaltige Krystalldrusen aus, und zwar in 2 Fraktionen im ganzen 1.54 g. Diese wurden aus heißem Wasser umkrystallisiert und analysiert.

0.4512 g Sbst.: 0.1850 g  $K_2SO_4$ .

Der Rest des Kaliumsalzes wurde in wenig Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) versetzt und mit alkoholfreiem Äther ausgeschüttelt. Die nach dem freiwilligen Verdampfen des Äthers zurückgebliebene Säure wurde zweimal aus heißem Wasser umkrystallisiert und in langen, feinen, farblosen Nadeln erhalten. Ihr Schmelzpunkt in zugeschmolzener Kapillare lag bei  $286^\circ$ .

0.4852 g Sbst.: 0.7334 g  $CO_2$ , 0.1541 g  $H_2O$ .

$C_4H_4O_4$ . Ber. C 41.36, H 3.48.

Gef. » 41.22, » 3.55.

Es ist also aus der schwach sauren Lösung das saure Kaliumsalz der Fumarsäure von der Zusammensetzung  $2KC_4H_3O_4 + C_4H_4O_4$  ausgeschieden worden.

$2KC_4H_3O_4 + C_4H_4O_4$ . Ber. K 18.43. Gef. K 18.69.

Durch Ansäuern der Mutterlaugen von dem sauren fumarsauren Kalium mit verdünnter Schwefelsäure und nachfolgendes Ausäthern wurden noch 1.34 g Fumarsäure erhalten, welche nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser bei  $286^\circ$  schmolz.

In einem anderen Falle wurde die durch Alkylierung von 5 g Asparaginsäure erhaltene Lösung direkt mit 20 ccm verdünnter Schwefelsäure angesäuert, mehrmals je eine Stunde auf einem Drahtnetze gekocht und wiederholt nach jedem Kochen bis zur Erschöpfung mit alkoholfreiem Äther ausgeschüttelt. Im ganzen wurden auf diese Weise 4.22 g lufttrockner Fumarsäure erhalten, gegenüber den theoretischen 4.35 g.

Behufs Feststellung des Verhaltens der Aminogruppe bei der Alkylierung der Asparaginsäure mit Dimethylsulfat wurden 15 g *l*-Asparaginsäure separat methyliert. Nach dem Ausäthern der gebildeten Fumarsäure wurde die wäßrige Lösung mit überschüssigem Natriumhydroxyd destilliert und das Destillat in verdünnter Salzsäure aufgefangen. Der Destillationsrückstand wurde mit Schwefelsäure neutralisiert, zur Trockne verdampft, mit kaltem 96-proz. Alkohol extrahiert und die gelösten Sulfate nach dem Verdampfen des Alkohols in wäßriger Lösung mit Chlorbarium in Chlorhydrat übergeführt. Diese lieferten mit Platinchlorwasserstoffsäure 5.2 g orangegelb gefärbte Oktaeder, welche, nochmals aus heißem Wasser umkrystallisiert, in 4 Fraktionen mit 35.14, 35.12, 35.19 und 35.03 % Platin zurückerhalten wurden. Das Platindoppelsalz des Tetramethylammoniumchlorids enthält 35.07 % Platin.

Die Chlorhydrate der überdestillierten Basen lieferten nach dem Vermengen mit 24 g Platinchlorwasserstoffsäure in den ersten 4 Fraktionen im ganzen 14.9 g an Platindoppelsalzen mit 36.99, 37.05, 37.03 und

37.45 % Platin gegenüber den 36.93 % Platin der Theorie für das Platindoppelsalz des Trimethylamin-chlorhydrats. Aus den Mutterlaugen schieden sich dann in 2 Fraktionen noch im ganzen 2.90 g Platinsalz mit 38.25 und 39.21 % Platin gegenüber den theoretischen 39.0 % des Doppelsalzes von Dimethylamin-chlorhydrat. In den Mutterlaugen von der letzten Krystallisation konnte nach dem Abscheiden des Platins die Anwesenheit von Monomethylamin qualitativ nicht nachgewiesen werden.

Bei der Alkylierung von Asparaginsäure (1 Mol.) mit Dimethylsulfat (6 Mol.) in alkalischer Lösung kann die Asparaginsäure praktisch quantitativ in die Fumarsäure übergeführt werden. Die Aminogruppe wird dabei zu Dimethylamin alkyliert (erzielte Ausbeute 9.2 %), Trimethylamin (erzielte Ausbeute 65.8 %) und das quartäre Ammoniumderivat (Ausbeute 21.6 %), welches durch die Einwirkung von überschüssigem Dimethylsulfat auf das Trimethylamin entstanden ist. Die Bildung von Monomethylamin konnte nicht nachgewiesen werden.

#### *l*-Asparaginsäure und Diäthylsulfat.

Die Alkylierung mit Diäthylsulfat wurde unter denselben Bedingungen ausgeführt, wie jene mit dem Dimethylsulfat, nur wurde die alkalische Lösung auf ca. 60° vorgewärmt und erst dann mit Diäthylsulfat geschüttelt. Die äthylierte Lösung wurde nach der Neutralisation mit 20 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt, 3 Stunden auf einem Drahtnetze unter Ersetzen des verdampften Wassers erhitzt und nach dem Erkalten mit Äther ausgeschüttelt, welche Operationen bis zur vollständigen Erschöpfung der Fumarsäure fortgesetzt wurden (4-mal). Im ganzen wurden aus 5 g Asparaginsäure nur 0.69 g Fumarsäure erhalten. Die wäßrigen Lösungen nach dem Ausäthern der Fumarsäure wurden durch Chlorbarium von Schwefelsäure befreit und eingeeengt. Nach dem Erkalten sind dann in 2 Fraktionen lange, weiße, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln von Asparaginsäure ausgeschieden worden (1.42 g).

Eine Hälfte der nach der Ausscheidung von Asparaginsäure erhaltenen Mutterlaugen wurde dann mit Natriumhydroxyd destilliert, die übergegangenen Basen in verdünnter Salzsäure aufgefangen, die Lösung der Chlorhydrate zur Trockne verdampft, mit kaltem Alkohol aufgenommen und mit heißer, alkoholischer Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure gemengt. Nach dem Abkühlen der filtrierten Lösung schieden sich dann 1.34 g langer, orange gefärbter Nadeln aus, die nach Umkrystallisieren aus heißem, 80-prozentigem Alkohol analysiert wurden.

0.5829 g Sbst.: 0.2035 g Pt, 0.8981 g AgCl.

(C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>N, HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. Ber. Pt 35.09, Cl 38.25.

Gef. > 34.91, > 38.32.

Die Mutterlaugen von der ersten Fraktion lieferten dann noch 0.20 g eines pulverigen Platindoppelsalzes, welches 34.66 % Platin enthält.

Aus dem Destillationsrückstande konnte kein Platinsalz erhalten werden.

Bei der studierten Alkylierung der *l*-Asparaginsäure mit Diäthylsulfat wurden nur 15.4 % der verwendeten Säure in Fumarsäure, die abgespaltene Aminogruppe gleichzeitig fast quantitativ in das Diäthylamin übergeführt. Die Bildung von Triäthylamin und des quartären Ammoniumderivates war bei der Arbeit mit nur 5 g Ausgangssäure nicht nachzuweisen. 28.4 % der verwendeten Asparaginsäure wurden zurückgewonnen.

#### *d*-Glutaminsäure und Dimethylsulfat.

Zu den Alkylierungsarbeiten wurde teils das aus Melasseabfällen nach der Methode Anderlik<sup>1)</sup>, teils das durch Hydrolyse von Gliadin mit konzentrierter Salzsäure<sup>2)</sup> dargestellte Präparat verwendet.

Nach der Zersetzung der methylschwefelsauren Salze durch andauerndes Kochen mit Salzsäure und Abscheidung der Schwefelsäure durch Bariumchlorid wurden die Filtrate zur Trockne verdampft, der Rückstand mit kaltem, 95-prozentigem Alkohol aufgenommen und nach Filtration vorsichtig auf dem Wasserbade bis zum Sirup eingeeengt, welcher nach einigen Tagen in der Kälte lange, farblose Säulen abgeschieden hatte. Diese wurden abgesaugt und mit wenig kaltem, absolutem Alkohol nachgewaschen. Die Mutterlaugen von den abgeschiedenen Säulen wurden mit absolut-alkoholischer Lösung überschüssiger Platinchlorwasserstoffsäure gemischt, filtriert und der Krystallisation überlassen. In einigen Fällen erstarrte die ganze Flüssigkeit durch Ausscheidung des Platindoppelsalzes, welches sehr feine, lange, orangegelb gefärbte, zu Drusen vereinigte Nadeln bildete. In anderen Fällen trat die Krystallisation erst nach längerer Zeit oder nach dem Einimpfen ein. Die abgeschiedenen Nadeln wurden abgesaugt, mit kaltem Alkohol gut gewaschen und an der Luft getrocknet; die Mutterlaugen schieden nach dem Einengen im Exsiccator über Schwefelsäure noch weitere Mengen des Platindoppelsalzes ab.

Durch Methylierung von je 10 g Glutaminsäure wurden erhalten: einmal 7.52 g farblose Chlorhydrate und 14.69 g Platindoppelsalz, ein anderes Mal 5.07 g Chlorhydrate und 19.25 g Platindoppelsalze.

Die vereinigten Platindoppelsalze wurden aus heißem, 95-prozentigem Alkohol, in dem sie in der Hitze ziemlich schwer löslich, in der Kälte unlöslich waren, zweimal umkrystallisiert. Sie bildeten dann sehr feine, verfilzte Nadeln, welche leicht im kalten Wasser löslich waren. Die Analysenzahlen stimmen sehr gut auf ein Derivat der Glutaminsäure, welches fünf

<sup>1)</sup> H. 39, 350 [1903].

<sup>2)</sup> Abderhalden, Handbuch 2, 492.

Methylgruppen enthält, was auch durch Darstellung des Goldsalzes bewiesen wurde. Schmp. 201° unter Zersetzung.

0.5136 g lufttr. Sbst. verloren bei 100° 0.0334 g. — 0.8903 g wasserfr. Sbst.: 0.2063 g Pt, 0.9051 g AgCl.

$(C_{10}H_{20}NO_4Cl)_2PtCl_4 + 3H_2O$ . Ber.  $H_2O$  6.01. Gef.  $H_2O$  6.50.

$(C_{10}H_{20}NO_4Cl)_2PtCl_4$ . Ber. Pt 23.11, Cl 25.19.

Gef. » 23.17, » 25.14.

Dieses Salz, aus heißem Wasser umkrystallisiert, enthielt nur 2 Mol. Wasser:

0.8036 g lufttr. Sbst. verloren bei 100° 0.0571 g  $H_2O$ . — 0.2757 g wasserfr. Sbst.: 0.0640 g Pt.

$(C_{10}H_{20}NO_4Cl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ . Ber.  $H_2O$  4.09. Gef.  $H_2O$  4.21.

$(C_{10}H_{20}NO_4Cl)_3PtCl_4$ . Ber. Pt 23.11. Gef. Pt 23.21.

Ein anderes Mal aus kaltem Wasser umkrystallisiert, enthielt das Platindoppelsalz wieder 3 Mol. Wasser:

1.6795 g lufttr. Sbst. verloren bei 100° 0.1085 g entspr. 6.46 %  $H_2O$ .

Nach längerem Kochen der wäßrigen Lösung des Platindoppelsalzes scheidet sich dieses nur unvollständig aus.

Das Platindoppelsalz wurde dann weiter durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff und Vermengen mit wäßriger Goldchloridlösung in das Gold-doppelsalz übergeführt. Nach genügender Konzentration der verdünnten, mit Alkohol versetzten, wäßrigen Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure schieden sich goldgelbe, feine Nadeln aus, welche sehr leicht in kaltem Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton löslich, in Äther unlöslich waren. Sie wurden abgesaugt, zuerst mit wenig kaltem, absolutem Alkohol, dann mit Alkohol-Äther-Gemisch (1:2) gut ausgewaschen und über Phosphorpentoxyd getrocknet. Die Substanz schmilzt unscharf bei 125—128°.

0.4039 g Sbst.: 0.1423 g Au, 0.4173 g AgCl.

$C_{10}H_{20}NO_4Cl, AuCl_3$ . Ber. Au 35.39, Cl 25.45.

Gef. » 35.23, » 25.55.

Durch Ausrystallisieren aus absolut-alkoholischer Lösung wurde das Salz in goldgelben, kurzen, im Wasser schwer löslichen Säulen erhalten mit einem Goldgehalte von 35.27% und 35.30% Au.

Die Mutterlauge von den durch absoluten Alkohol abgeschiedenen Platindoppelsalzen, welche durch Schwefelwasserstoff von Platin befreit und stark eingengt wurden, hinterließen 0.9 g eines gelb gefärbten Sirups, welcher, mit absolut-alkoholischer Lösung von 2 g Goldchlorid gemengt, im Exsiccator über Schwefelsäure konzentriert wurde. Das ausgeschiedene Salz wurde abfiltriert, mit Alkohol-Äther-Gemisch (1:3) ausgewaschen und über Phosphorpentoxyd getrocknet. Es ist schwer in kaltem, leichter in warmem Wasser, sehr leicht in Alkohol löslich. Aus konzentrierter, wäßriger Lösung schied sich das Salz als Öl ab, welches sich beim längeren Stehen unter Abscheidung von Goldblättchen zersetzte.

0.3868 g Sbst.: 0.1471 g Au.



Das Goldsalz der zweifach methylierten Glutaminsäure,  $C_7H_{14}NO_4Cl \cdot AuCl_3$ , verlangt:

Ber. Au 38.27. Gef. Au 38.02.

Es liegt hier also wahrscheinlich das Goldsalz der *N*-Dimethyl-glutaminsäure vor.

Die aus der wäßrigen Lösung der rohen Chlorhydrate ausgeschiedenen Tafeln ließen sich nicht aus absolutem Alkohol umkrystallisieren, da nur nicht krystallisierende Sirupe zurückblieben; diese wurden in absolutem Alkohol aufgelöst und mit alkoholischer Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure gemengt. Auch hier wurde das charakteristische, in Drusen von feinen Nadeln krystallisierende Platindoppelsalz mit einem Platingehalte von 23.09 % und 23.18 % erhalten.

Durch Alkylierung der Glutaminsäure (1 Mol.) mit Dimethylsulfat (8 Mol.) in alkalischer Lösung wird diese Säure zum Unterschiede von Asparaginsäure nicht nur in der Aminogruppe, sondern auch in den beiden Carboxylgruppen methyliert. Die Analysen der Gold- und Platindoppelsalze stimmen sehr gut auf fünffach methylierte Glutaminsäure, möglicherweise auf den Dimethylester der *N*-Trimethyl-glutaminsäure, falls hier nicht mehrere isomere Körper vorliegen. Die Ausbeute an diesen Derivaten betrug 91 % und 92 % der Theorie. Auch wurde in geringer Menge ein nur zwei Methylgruppen enthaltendes Derivat durch sein Goldsalz charakterisiert. Die Bildung der von Engeland<sup>1)</sup> bei der Alkylierung von Glutaminsäure mit Methyljodid in methylalkoholischer Lösung erhaltenen und beschriebenen Derivate konnte ich bei meiner Arbeitsweise nicht konstatieren. Das Studium der Gold- und Platindoppelsalze wird weiter fortgesetzt.

Glutaminsäure, mit Diäthylsulfat alkyliert, liefert in absolutem Alkohol leicht lösliche Chlorhydrate, welche mit Platinchlorwasserstoffsäure nicht krystallisierende Sirupe, mit Goldchlorid in Wasser schwer lösliche, stets als Öl sich abscheidende Salze bilden, die nicht weiter untersucht wurden.

<sup>1)</sup> B. 43, 2662 [1910].