

**162. Sigmund Fränkel und Martha Cornelius:
Zur Kenntnis des β -Amino-äthylalkohols und seiner Derivate.**

[Aus dem Laboratorium der Ludwig-Spiegler-Stiftung in Wien.]

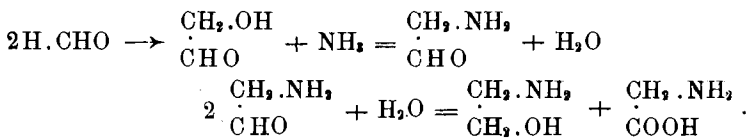
(Eingegangen am 18. Juli 1918.)

Den β -Amino-äthylalkohol stellte Knorr synthetisch dar¹⁾, indem er in überschüssiges, konzentriertes Ammoniak unter Kühlung Äthylenoxyd einleitete und das Gemisch einige Stunden sich selbst überließ. Der bis etwa 200° überdestillierte Anteil wurde noch zweimal umdestilliert, wobei Knorr dann den bei 170° wasserfrei destillierenden Amino-äthylalkohol vollkommen rein erhielt. Es ist dies ein farbloses, dickflüssiges Öl von stark basischem Charakter.

Schon vorher hatte Thudichum²⁾ angenommen, daß der basische Bestandteil des Kephaling, des Hauptphosphatids des Gehirns, welches in Alkohol unlöslich ist, nicht Cholin, sondern Oxäthylamin sei, ohne aber den Körper rein gefaßt und ohne seine Konstitution bewiesen zu haben. Erst Trier³⁾ isolierte aus einem Phosphatid des Bohnensamens diesen Körper als Goldverbindung, später aus dem käuflichen Merckschen Eilecithin⁴⁾, welches kephalinhaltig war. Sodann isolierten Baumann⁵⁾ und Renall⁶⁾ Amino-äthylalkohol aus dem Kephalin und zeigten, daß reines Kephalin nur diese Base enthält.

Trier nimmt an, daß Amino-äthylalkohol in den Phosphatiden eine ähnliche Funktion versieht wie Cholin, welches im Lecithin als Ester einer mit Fettsäuren veresterten Glycerin-phosphorsäure vorkommt.

Um sein Entstehen im Organismus zu erklären, stellten Winterstein und Trier⁷⁾ die Hypothese auf, daß die Bildung von Amino-äthylalkohol und Glykokoll gleichzeitig im Organismus stattfindet und zwar nach folgenden Gleichungen:



Derivate des Amino-äthylalkohols sind nur wenige bekannt und zwar:

¹⁾ Knorr, B. 30, 910 [1897].

²⁾ Thudichum: Chemische Konstitution des Gehirns (Tübingen 1901).

³⁾ Trier, H. 73, 383 [1911]. ⁴⁾ Trier, H. 76, 496 [1912].

⁵⁾ Baumann, Bio. Z. 54, 30 [1913].

⁶⁾ Renall, Bio. Z. 55, 296 [1913].

⁷⁾ Trier und Winterstein, Alkaloide [1909].

Chloroplatinat: Goldgelbe, perlmutterglänzende Blättchen ¹⁾.

Pikrat: Feine, gelbe Nadeln, Schmp. 159,5⁰ ²⁾.

Pikrolonat: Gelbe Nadeln, Schmp. 225⁰ ³⁾.

Dibenzoylderivat: Dünne, weiße Blättchen, Schmp. 76⁰ ²⁾.

Chloraurat: Lange Nadeln, Schmp. 190⁰ ²⁾.

Spezielle Reaktionen auf Amino-äthylalkohol, welche die Auffindung und den Nachweis kleinster Mengen erleichtern würden, erscheinen in der Literatur nicht angegeben.

Es erschien uns daher wichtig, eine Reihe von Derivaten darzustellen, um die Identifikation dieser wenig studierten Verbindung zu erleichtern, und Reaktionen zu finden, welche den Nachweis der Base in kleinsten Mengen ermöglichen.

Außerdem beschäftigte uns die Frage, wie sich dieses einfachste aliphatische Alkamin in seinen aromatischen Estern verhält in bezug auf Hervorrufung von Lokalanästhesie. Es hat sich beim Studium des Cocains und analog gebauter Alkaminbasen gezeigt, daß die aromatischen Ester solcher cyclischer Basen, welche Doppelringssysteme enthalten, anästhesierend wirken, daß aber aromatische Ester von Alkaminen mit einfachem Ringsystem ebenso anästhesieren. Schließlich konnte Fourneau ⁴⁾ zeigen, daß auch aliphatische Alkamine, welche tertiäre Alkohole sind, in gleicher Weise anästhesieren. Über Verbindungen von primären Alkaminen war jedoch nichts bekannt.

Durch die Untersuchungen von Einhorn und Heinz ⁵⁾ hat sich herausgestellt, daß sehr viele Ester der aromatischen Säuren, nicht aber die aliphatischen Ester, die Fähigkeit besitzen, schmerzstillend zu wirken. Doch ist der Grad der hervorgerufenen Anästhesie sehr verschieden und bei manchen Estern kaum bemerkbar. Manche rufen eine schmerzhaftige Anästhesie hervor.

Schließlich wollten wir beim Studium des Amino-äthylalkohols noch eine dritte Frage lösen. Es war die Möglichkeit gegeben, vom Amino-äthylalkohol ausgehend, synthetisch Peptide darzustellen, bei denen einerseits Säureamid-Bindungen, andererseits Ester-Bindungen im selben Molekül des zu synthetisierenden Peptids vorhanden sind. Es hat nun E. Abderhalden ⁶⁾ die Vermutung ausgesprochen, daß die Pepsin-Salzsäure, welche das Eiweiß nicht zu den Aminosäuren abbauen kann, sondern zu noch komplizierten Peptiden, die esterartigen

¹⁾ Würk, A. 114, 51. ²⁾ Gabriel, B. 21, 570 [1888].

³⁾ Knorr, B. 30, 913 [1897].

⁴⁾ Fourneau, C. r. 138, 766 [1904]; Journ. Pharm. Chem. 20, 481.

⁵⁾ Einhorn, Münchener med. Wochenschrift 34, 931 [1897].

⁶⁾ Abderhalden, Physiol. Chemie, I 375 [1914].

Bindungen löst, während das Trypsin die Säureamid-artigen Bindungen hydrolysiert. Um dieses Problem zu lösen, haben wir ein Peptid dargestellt, bei dem der Amino-äthylalkohol die Grundsubstanz war, und welches gleichzeitig Säureamid-artige und Ester-artige Bindung des Amino-äthylalkohols mit Glycylresten enthielt. Es ist dies der einfachste Typus eines gemischten Peptids, an dessen Bildung Aminosäuren und Amino-äthylalkohol teilnehmen.

Die von uns dargestellten Verbindungen des Amino-äthylalkohols sind:

- N*-Monobenzoyl- β -Amino-äthylalkohol;
- [*N*-Acetyl- β -Amino-äthylalkohol]-Essigsäureester;
- N*-Acetyl- β -Amino-äthylalkohol;
- N*- β -Naphthalinsulfuryl- β -Amino-äthylalkohol;
- [*N*-*m*-Nitrobenzoyl- β -Amino-äthylalkohol]-*m*-Nitro-benzoessäureester;
- [*N*-*m*-Aminobenzoyl- β -Amino-äthylalkohol]-*m*-Amino-benzoessäureester-Chlorhydrat;
- [*N*-*p*-Nitrobenzoyl- β -Amino-äthylalkohol]-*p*-Amino-benzoessäureester;
- Phenylisocyanat-Verbindung;
- Dicarbaminoäthylalkohol-kohlensäureester;
- β -Phenylureido-äthylalkohol-Phenyl-carbaminsäureester;
- β -Amino-äthylätherschwefelsäure;
- β -Dimethylamino-äthylalkohol-Chloraurat;
- β -Glycylamino-äthylalkohol-Glycinester, und zwar als Dibenzoylverbindung;
- [*N*-Hippuryl- β -Amino-äthylalkohol]-Hippursäureester.

Auf ihre anästhesierende Wirkung wurden geprüft: der *N*-Monobenzoyl- β -Amino-äthylalkohol, das [*N*-*m*-Aminobenzoyl- β -Amino-äthylalkohol]-*m*-Amino-benzoessäureester-Chlorhydrat und der [*N*-*p*-Aminobenzoyl- β -Amino-äthylalkohol]-*p*-Amino-benzoessäureester. Diese Verbindungen erwiesen sich jedoch als nicht anästhesierend, so daß die tertiären oder sekundären aliphatischen Alkamine für die Hervorrufung von Anästhesie in aromatischen Estern als Bildungsmaterial durchaus günstiger erscheinen.

Um den Amino-äthylalkohol in kleinsten Mengen nachweisen zu können, suchten wir nach Farbenreaktionen und fanden, daß Amino-äthylalkohol in sehr verdünnter Lösung die Jodoform-Reaktion des Äthylalkohols gibt.

Ferner tritt beim Versetzen der wäßrigen Lösung des Amino-äthylalkohols mit Natriumnitrit und Ehrlichschem Reagens (2-proz.

alkoholische *p*-Dimethylamino-benzaldehyd-Lösung + verdünnte Salzsäure) unter Gasentwicklung eine intensiv kanariengelbe Färbung auf, die weder beim Erwärmen, noch beim Zusatz von Ammoniak oder Kalilauge verschwindet.

N-Monobenzoyl- β -Amino-äthylalkohol,
 $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$.

3 g der durch Benzoylieren nach Schotten-Baumann dargestellten Dibenzoylverbindung des Amino-äthylalkohols¹⁾ werden in alkoholischer Lösung mit der für eine Benzoylgruppe berechneten Menge festen Kaliumhydroxyds versetzt und am Rückflußkühler bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gekocht. Der Alkohol wird am Wasserbad verjagt und die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Man filtriert von der Benzoesäure ab, ätherl. zur Entfernung der letzten Spuren Benzoesäure aus und versetzt die wäßrige Schicht bis zum Verschwinden der Kongoreaktion mit aufgeschlämmtem Bariumcarbonat, filtriert vom Bariumsulfat ab und engt das Filtrat im Vakuum ein. Die im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure ausgeschiedenen Krystalle werden aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Weiße Blättchen vom Schmp. 66–67°.

0.1217 g Subst.: 9.3 ccm N (24°, 747 mm).

$C_9H_{11}O_2N$. Ber. N 8.48. Gef. N 8.63.

Der bitter schmeckende Körper anästhesiert nicht.

[*N*-Acetyl- β -Amino-äthylalkohol]-Essigsäureester.
 $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$.

1 g Amino-äthylalkohol wird mit 10 g Essigsäure-anhydrid circa 12 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Der Überschuß des Anhydrids wird mit absolutem Alkohol auf dem Wasserbad verjagt. Der dicke, gelbe Sirup, der im Vakuumexsiccator über Kalk nicht krystallisiert, wird im absoluten Vakuum destilliert.

Die Hauptfraktion von 110–120° (0.086 mm Hg) wird nochmals destilliert. Die Hauptfraktion der redestillierten Flüssigkeit hat den Sdp. 103° (0.049 mm Hg) bei einer Ölbad-Temperatur von 159°.

0.1067 g Subst.: 9 ccm N (13°, 738 mm).

$C_8H_{11}O_3N$. Ber. N 9.65. Gef. N 9.78.

N-Acetyl- β -Amino-äthylalkohol, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$.

1 g Amino-äthylalkohol wird mit 4 g Acetylchlorid unter Eiskühlung und fortwährendem Schütteln versetzt; nach Aufhören der Salz-

¹⁾ Knorr, B. 30, 910 [1897].

säure-Entwicklung wird ganz wenig auf dem Wasserbad angewärmt. Im Vakuumexsiccator über Kalk scheiden sich weiße Nadeln ab. Beim Umkrystallisieren aus Aceton fallen sofort weiße Krystalle aus, die aber augenblicklich wieder an der Luft zerfließen. Gibt man diese Lösung in den Vakuumexsiccator, so hinterbleibt ein schmutziger, gelber Sirup. Beim Umkrystallisieren aus Toluöl zersetzt sich der Körper glatt. Daher wurde das rohe Reaktionsprodukt vom Schmp. 63—65° im Vakuumexsiccator über Kalk zur Konstanz getrocknet und verbrannt.

0.1110 g Sbst.: 13.6 ccm N (26°, 747 mm).

$C_4H_9O_2N$. Ber. N 13.59. Gef. N 13.74.

Da der Körper weder ein Pikrat, noch ein Pikrolonat oder ein Sulfat bildet, ist anzunehmen, daß die Acylgruppe einen Amino-Wasserstoff ersetzt hat, ihm also die obige Formel zukommt.

N- β -Naphthalinsulfuryl- β -Amino-äthylalkohol,
 $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$.

2 g Amino-äthylalkohol werden mit der ätherischen Lösung von 29.69 g β -Naphthalin-sulfosäurechlorid (2 Mol. Säurechlorid auf 1 Mol. Alkohol) versetzt und dazu 131 ccm 1-*n*. Natronlauge gegeben. Das Gemisch wird bei gewöhnlicher Temperatur auf der Schüttelmaschine geschüttelt. In Intervallen von 1 Stde. wird noch dreimal dieselbe Menge Natronlauge zugesetzt. Nach etwa 4 Stdn. wird vom Unge lösten, das sich als stickstofffrei erwies, abfiltriert und von der ätherischen Schicht, die überschüssiges Naphthalin-sulfosäurechlorid enthält, getrennt. Die wäßrige Schicht wird mit verdünnter Salzsäure versetzt, bis nichts mehr ausfällt. Die abgesaugten Krystalle werden aus sehr viel siedendem Toluöl umkrystallisiert. Weiße, asbestartige Schüppchen; Schmp. 86—87°.

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, absolutem Alkohol, Eisessig, fast unlöslich in Petroläther. In Alkohol gelöst und mit Petroläther gefällt, fällt er als gelbes Öl aus.

0.1254 g Sbst.: 6.2 ccm N (22°, 746 mm).

$C_{12}H_{13}SO_3N$. Ber. N 5.58. Gef. N 5.62.

Die Versuche, mit der doppelten Menge von Naphthalin-sulfosäurechlorid das Di-naphthalinsulfosäure-Derivat zu erhalten, ergaben wieder das Monoderivat.

[*N*-*m*-Nitrobenzoyl- β -Amino-äthylalkohol]-*m*-Nitrobenzoesäureester, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$.

1 g Amino-äthylalkohol wird in der Reibschale mit *m*-Nitrobenzoylchlorid (2 Mole auf 1 Mol Amino-äthylalkohol) verrieben. Es

tritt sofort heftige Salzsäure-Entwicklung ein. Die ölige Masse wird 1 Stunde bis zum Aufhören der Salzsäure-Entwicklung auf dem Wasserbade erwärmt; sie erstarrt sofort beim Abkühlen und wird aus viel siedendem Alkohol umkrystallisiert. Federförmige weiße Nadeln. Schmp. 152—153°.

0.1870 g Sbst.: 19.7 ccm N (23°, 744 mm).

$C_{16}H_{13}O_7N_3$. Ber. N 11.70. Gef. N 11.89.

[*N-m*-Aminobenzoyl- β -Amino-äthylalkohol]-[*m*-Aminobenzoessäureester]-Chlorhydrat,
HCl, NH₂.C₆H₄.CO.NH.CH₂.CH₂.O.CO.C₆H₄.NH₂, HCl.

3 g der oben dargestellten Verbindung werden mit der für 2 Nitrogruppen berechneten Menge Zinn und Salzsäure reduziert, wobei diese Reaktion erst beim Zufügen eines Tropfens Sublimatlösung oder beim gelinden Erwärmen auf dem Wasserbade angeht. Man erwärmt ca. 1—2 Stunden, verdünnt die Lösung mit warmem Wasser auf das Doppelte und leitet in die noch warme Lösung Schwefelwasserstoff ein. Die vom Schwefelzinn filtrierte Lösung wird durch Einleiten von Kohlensäure vom Schwefelwasserstoff befreit und im Vakuum zur Krystallisation eingengt. Im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure krystallisiert ein schwach gelber Körper aus, der aus wenig absolutem Alkohol mit Tierkohle umkrystallisiert wird. Schmp. 232°.

Die Mikro-Dumasbestimmung nach Pregl ergab:

2.778 mg Sbst.: 0.271 ccm N (15°, 749 mm). — 0.0672 g Sbst.: 0.0521 g AgCl.

$C_{16}H_{17}N_2O_3$, 2HCl. Ber. N 11.29, HCl 19.60.

Gef. » 11.40, » 19.73.

Die Versuche, die freie Base darzustellen, führten zu einem gelben amorphen Harz. Der Körper anästhesiert nicht.

[*N-p*-Nitrobenzoyl- β -Amino-äthylalkohol]-[*p*-Nitrobenzoessäureester].

1.32 g Amino-äthylalkohol werden mit *p*-Nitrobenzoylchlorid wie vorerwähnt behandelt. Die im Vakuumexsiccator erstarrte Masse wird aus siedendem Eisessig umkrystallisiert. Gelbe Nadeln. Schmp. 188—189°.

0.1141 g Sbst.: 12.2 ccm N (30°, 744 mm).

$C_{16}H_{13}O_7N_3$. Ber. N 11.70. Gef. N 11.79.

[*N-p*-Aminobenzoyl- β -Amino-äthylalkohol]-[*p*-Aminobenzoessäureester].

3.5 g Nitroester werden wie oben mit Zinn und Salzsäure behandelt. Die vom Schwefelzinn filtrierte und von Schwefelwasserstoff

befreite Lösung wird bis zum Verschwinden der Kongoreaktion mit Pottasche und hierauf mit Kaliumbicarbonat versetzt.

Man saugt vom ausgefallenen krystallinischen Körper ab und krystallisiert aus viel siedendem Alkohol mit Tierkohle um. Schmp. 206°. 4.949 mg Stbst.: 0.637 ccm N (24°, 729 mm).

$C_{16}H_{13}N_3O_3$. Ber. N 14.05. Gef. N 14.19.

Der Körper anästhesiert nicht.

β -Phenylureido-äthylalkohol-Phenyl-carbaminsäureester,
 $C_6H_5.NH.CO.NH.CH_2.CH_2.O.CO.NH.C_6H_5$.

1.5 g Amino-äthylalkohol werden im Bombenrohr unter starker Kühlung tropfenweise mit 8 g Phenyl-*i*-cyanat versetzt. Es entsteht sofort ein weißer Niederschlag. Hierauf wird die Bombe zugeschmolzen und 12 Stunden in der Wasserbadkanone erhitzt. Der Röhreninhalt wird sodann mit absolutem Alkohol ausgekocht, die alkoholische Lösung eingengt und die ausgeschiedenen weißen Krystalle aus siedendem absolutem Alkohol umkrystallisiert. Schmp 190—191°.

0.1603 g Stbst.: 20.2 ccm N (24°, 740 mm).

$C_{15}H_{17}O_3N_3$. Ber. N 14.05. Gef. N 14.10.

β -Amino-äthylätherschwefelsäure, $NH_2.CH_2.CH_2.O.SO_2.OH$.

10 ccm Amino-äthylalkohol werden in einer Kältemischung stehend ganz langsam und tropfenweise mit 20 ccm rauchender Schwefelsäure versetzt. Es tritt sehr heftige Reaktion ein. Die anfangs ölige, aber bald erstarrte Masse wird über einem Asbestfilter abgesaugt. Die Krystalle werden in wenig Wasser gelöst — ihre wäßrige Lösung reagiert sauer gegen Lackmus — und mit viel absolutem Alkohol als weiße, silberglänzende Schüppchen gefällt. Schmp. 230°.

Läßt man die wäßrige Lösung langsam verdunsten, so scheiden sich wasserklare, kalkspat-ähnliche Rhomboeder ab, die identisch sind mit den Krystallen, die Gabriel¹⁾ aus Bromäthylamin-bromhydrat und Silbersulfat erhielt.

0.1013 g Stbst.: 0.1672 g $BaSO_4$. — 0.1301 g Stbst.: 11.5 ccm N (22°, 742 mm).

$C_2H_7NO_4S$. Ber. S 22.71, N 9.93.

Gef. » 22.67, » 9.99.

β -Dimethylamino-äthylalkohol-Chloraurat,
 $(CH_3)_2N.CH_2.CH_2.OH, HAuCl_4$.

1.5 g Amino-äthylalkohol werden mit 25 g Jodmethyl und der äquivalenten Menge Natronlauge 15 Stunden am Rückflußkühler ge-

¹⁾ Gabriel, B. 21, 2666 [1888].

kocht. Das Reaktionsprodukt wird mit verdünnter Schwefelsäure und Phosphorwolframsäure versetzt. Der abfiltrierte Niederschlag wird in einer Porzellanschale mit Ätzbaryt und wenig Wasser verrieben und ein paar Minuten auf dem Wasserbade gekocht. Man filtriert von der Phosphorwolframsäure und vom Bariumsulfat ab, leitet in das Filtrat bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion Kohlensäure ein, kocht auf und filtriert nach dem Erkalten vom Bariumcarbonat ab. Das Filtrat wird im Vakuum eingeengt und der zurückbleibende gelbe Sirup in das Chloraurat übergeführt. Aus Wasser gelbe Nadeln, Schmp. 189—190°.

0.0970 g Sbst : 0.0447 g Au. — 5.167 mg Sbst.: 0.149 cem N (19°, 747 mm).

$C_4H_{11}NO, HCl, AuCl_3$. Ber. Au 45.95, N 3.26.
Gef. » 46.08, » 3.31.

Der Körper ist identisch mit dem Chloraurat des Oxäthyl-dimethylamins, das Knorr bei der Zersetzung des Methylmorpholin-methylhydroxyds erhielt¹⁾.

Versuche, die Methylierung mit Dimethylsulfat durchzuführen, ergaben die oben beschriebene Amino-äthylätherschwefelsäure.

β -Glycylamino-äthylalkohol-Glycinester,
 $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$.

2.5 g Amino-äthylalkohol werden in alkoholfreiem Chloroform gelöst und unter Eiskühlung und fortwährendem Schütteln mit Chloracetylchlorid (2 Mole Chlorid auf 1 Mol Alkohol) versetzt. Um die gebildete Salzsäure zu binden, setzt man Bleicarbonat zu. Die Reaktion tritt erst ein, wenn man einen Augenblick auf dem Wasserbade erwärmt. Sobald die heftige Gasentwicklung nachgelassen hat, filtriert man vom Bleicarbonat und Bleichlorid ab und wäscht den Niederschlag mit Chloroform aus. Nach dem Verdunsten des Chloroforms erhält man einen gelben Sirup, der nicht krystallisierte.

Man versetzt ihn mit einem großen Überschuß von konzentriertem Ammoniak und läßt ihn gut verschlossen 4 Tage stehen. Aus dem Reaktionsprodukt verjagt man am Wasserbade das überschüssige Ammoniak, nimmt mit absolutem Alkohol auf, filtriert vom Salmiak ab und engt die alkoholische Lösung ein; es hinterbleibt die Glycylbase als gelber Sirup, der die Biurettreaktion gibt. Da sie krystallisiert nicht zu erhalten war, wurde sie zur Identifizierung nach Schotten-Baumann benzoiliert, also in den

¹⁾ Knorr, B. 22, 2092 [1889].

[*N*-Hippuryl- β -Amino-äthylkohol]-Hippursäureester,
 $C_6H_5.CO.NH.CO.CH_2.NH.CH_2.CH_2.O.CO.CH_2.NH.CO.C_6H_5$,
 übergeführt. Das benzoyleerte Produkt wird aus 70-proz. Alkohol
 umkrystallisiert. Weiße Blättchen, Schmp. 144°.

0.1004 g Sbst.: 0.2301 g CO_2 , 0.0502 g H_2O . — 3.024 mg Sbst.: 0.289 ccm
 N (17°, 749 mm).

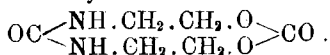
$C_{20}H_{21}O_5N_3$. Ber. C 62.64, H 5.52, N 10.97.
 Gef. » 62.53, » 5.60, » 11.09.

Versuch, die Glycinebase mit Pepsin-Salzsäure oder Trypsin
 zu spalten.

Sollte der Körper sich mit Pepsin-Salzsäure verdaut haben, so müßte bei
 der Spaltung Glykokoll entstehen, das als Hippursäure leicht nachweisbar
 wäre. Es wurde daher der Glycylamino-äthylalkohol-glycineester mit 1-pro-
 milliger Salzsäure und einer Messerspitze Pepsin 24 Stdn. im Brutofen gehalten.
 Nach dieser Zeit wurde nach Schotten-Baumann benzoyleert, die Lauge
 vom Benzoylprodukt abfiltriert und mit Salzsäure bis zur kongosäuren Re-
 aktion versetzt. Die herausfallenden Krystalle wurden abfiltriert und die
 wäßrige Lösung mit Äther ausgeschüttelt.

Der Ätherrückstand und die herausgefallenen Krystalle wurden mit
 Petroläther ausgezogen, in dem sie ohne Rückstand löslich waren. Die ge-
 wonnene Benzoesäure hatte den richtigen Schmelzpunkt. Die Pepsin-Salz-
 säure hatte also aus der Glycylbase kein Glykokoll abgespalten. Dasselbe
 war bei der Trypsin-Spaltung der Fall.

Dicarbaminoäthylalkohol-kohlensäureester,



2 g Amino-äthylalkohol werden in 200 g alkoholfreiem Chloro-
 form gelöst und in diese Lösung 3 Stunden lang Phosgen eingeleitet.
 Als salzsäure-bindendes Mittel wird Bleicarbonat zugesetzt. Man fil-
 triert die Chloroformlösung ab, engt sie bis zur Krystallisation ein
 und krystallisiert die abgeschiedenen Krystalle aus wenig Chloroform
 um. Schmp. 88—90°.

0.1589 g Sbst.: 22.7 ccm N (26°, 746 mm).

$C_6H_{12}N_2O_4$. Ber. N 16.09. Gef. N 16.26.