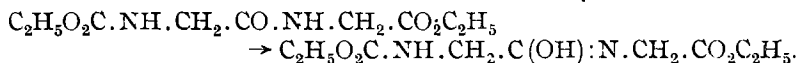


280. Hermann Leuchs und Paul Sander:
Über die Isomerie bei N-Carbalkoxylderivaten von Dipeptiden, die eine β -Aminosäure enthalten.

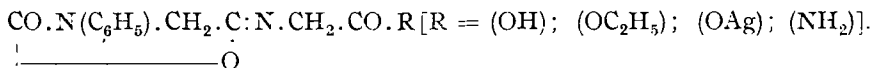
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 19. Juni 1925.)

In früheren Abhandlungen¹⁾ wurde gezeigt, daß die Isomerie, die bei dem Carbäthoxyl-glycyl-glycinester aufgefunden worden ist²⁾, und die sich auch bei der beständigen³⁾ und der unbeständigen Glycyl-glycin-*N*-carbonsäure⁴⁾ und deren Diamiden findet, offenbar durch den Übergang einer Lactam- in eine Lactim-Gruppe veranlaßt wird.



Diese Erklärung ergab sich aus der Untersuchung des *N*-Carbäthoxyl-glycyl-*N*-phenyl-glycin-esters, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C.NH.CH}_2\text{.CO.N(C}_6\text{H}_5\text{).CH}_2\text{.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, der, nicht fähig zu einer solchen Umlagerung, mit Alkali erhitzt, außer in Alkohol, nur in Kohlendioxyd und das Dipeptid *N*-Glycyl-*N*-phenyl-glycin zerfiel; ferner aus der des *N*-Carbäthoxyl-*N*-phenyl-glycyl-glycin-esters $\text{RO}_2\text{C.N(C}_6\text{H}_5\text{).CH}_2\text{.CO.NH.CH}_2\text{.CO}_2\text{R}$, der bei der gleichen Behandlung eine zweibasische Säure als Salz lieferte, woraus auf dem Wege über das Di-silber-salz ein isomerer Di-ester der *N*-Phenyl-glycyl-glycin-*N*-carbonsäure gewonnen werden konnte. Diese Isomeren der β -Reihe waren dadurch ausgezeichnet, daß sie leicht in γ -azlacton-artige Anhydride übergangen:



Diese Formel wurde gegenüber einer zweiten, worin das andere Carböxyl das γ -Azlacton bildet, bevorzugt, in beiden aber spricht die Anhydrierung für das Vorliegen der hydroxyl-haltigen Lactim-Gruppe.

Ähnliche Verhältnisse wurden später auch bei Derivaten von Tripeptiden festgestellt. Hier verlor nur das Carbäthoxyl-glycyl-*N*-phenylglycyl-*N'*-phenyl-glycin, $\text{RO}_2\text{C.NH.CH}_2\text{.CO.N(C}_6\text{H}_5\text{).CH}_2\text{.CO.N(C}_6\text{H}_5\text{).CH}_2\text{.CO}_2\text{H}$, bei der Verseifung das Kohlendioxyd völlig, ging also ausschließlich in die unbeständige *N*-Carbonsäure und weiter in Tripeptid über.

Im Gegensatz dazu gab sowohl der Carbäthoxyl-*N*-phenylglycyl-glycyl-glycin-ester, $\text{RO}_2\text{C.N(C}_6\text{H}_5\text{).CH}_2\text{.CO.NH.CH}_2\text{.CO.NH.CH}_2\text{.CO}_2\text{R}$, als auch der Carbäthoxyl-glycyl-*N*-phenylglycyl-glycin-ester, $\text{RO}_2\text{C.NH.CH}_2\text{.CO.N(C}_6\text{H}_5\text{).CH}_2\text{.CO.NH.CH}_2\text{.CO}_2\text{R}$, eine zweibasische Säure der β -Reihe. Bei der Säure aus dem ersten Ester war wieder die Neigung zur Bildung von Azlactonen sehr ausgeprägt, doch wurde auch der Di-ester der β -Reihe gewonnen.

Das Beispiel des zweiten Esters zeigt, daß die Entfernung der umlagerbaren Lactam-Gruppe vom *N*-Carbäthoxyl auf die merkwürdige Eigenschaft der Lactim-Gruppe, das *N*-Carboxyl im Molekül festzuhalten, ohne wesentlichen Einfluß ist, und daß so auch hier Isomere auftreten können.

¹⁾ H. Leuchs und W. Manasse, B. **40**, 3235 [1907]; H. Leuchs und F. B. La Forge, B. **41**, 2586 [1908].

²⁾ E. Fischer, B. **36**, 2096 [1903].

³⁾ E. Fischer, B. **35**, 1097 [1902].

⁴⁾ B. **39**, 861 und 399 [1906].

Diese Tatsache ließ erwarten, daß bei Peptid-Derivaten aus β -Aminosäuren der darin vergrößerte Abstand von *N*-Carboxyl und Lactim-Rest ebensowenig die feste Bindung des Carboxyls verhindern würde.

Zur Untersuchung dieser Frage benützten wir β -Amino-buttersäure-Derivate, die wir in folgender Weise erhielten: Die (*d,l*) β -Aminobuttersäure wurde in die Carbomethoxyl- β -aminobuttersäure verwandelt. Das daraus gewonnene, nicht krystallisierte, aber durch Amid-Bildung gekennzeichnete Säurechlorid wurde in Äther mit *N*-Phenylglycinester umgesetzt zu dem krystallisierten Carbomethoxyl- β -aminobutyryl-*N*-phenyl-glycin-ester, $\text{CH}_3\text{O}_2\text{C.NH.CH}(\text{CH}_3).\text{CH}_2.\text{CO.N}(\text{C}_6\text{H}_5).\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Der Ester gab, mit einem Molekül Alkali kalt verseift, das einbasische Carbomethoxyl-aminobutyryl-phenyl-glycin, das als Ammoniumsalz analysiert wurde. Bei der Verseifung des Esters mit 3.3 Mol. Lauge in der Hitze wurde im Widerspruch mit der ersten kein Alkali verbraucht. Dies erklärt sich durch die Abspaltung des *N*-Carboxyls, wobei Soda und gleichzeitig Peptid entstehen, das gegen Lackmus neutral reagiert, so daß das vorher schon neutralisierte Molekül Lauge wieder mit titriert wird. Das gebildete Dipeptid, β -Aminobutyryl-*N*-phenyl-glycin, krystallisierte zwar nicht, konnte aber nach der Analyse annähernd rein isoliert werden.

In ähnlicher Weise wurde aus dem erwähnten Säurechlorid mit Glycinester der Carbomethoxyl- β -aminobutyryl-glycin-äthyl-ester, $\text{CH}_3\text{O}_2\text{C.NH.CH}(\text{CH}_3).\text{CH}_2.\text{CO.NH.CH}_2.\text{COC}_2\text{H}_5$, vom Schmp. 100° gewonnen. Bei milder Verseifung wurde nur das Äthyl angegriffen. Die krystallisierte Säure wurde zu Vergleichszwecken in den Dimethylester der α -Reihe, der bei 103° schmolz, übergeführt.

Die stärkere Verseifung des Methy-äthyl-esters ergab einen Verbrauch von fast 2 Mol. Alkali. Da die somit entstandene zweibasische *N*-Carbonsäure nicht krystallisierte, wurde sie mit Methanol-Salzsäure in den Dimethylester, $\text{CH}_3\text{O}_2\text{C.NH.CH}(\text{CH}_3).\text{CH}_2.\text{C}(\text{OH})\text{:N.CH}_2.\text{CO}_2.\text{CH}_3$ (β -Reihe), verwandelt, der nun bei 85° schmolz. Er zeigte auch sonst Unterschiede vom Isomeren der α -Reihe. Insbesondere entstand daraus mit Methanol-Ammoniak ein festes Di-amid, während der α -Ester nur ein Monamid-unter Umsetzung des *C*-Carbäthoxyls geliefert hatte.

In einem dritten Beispiele wurde die Reihenfolge umgekehrt, indem Carbäthoxyl-glycylchlorid mit Amino-buttersäure-ester zum Carbäthoxyl-glycyl- β -amino-buttersäure-ester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C.NH.CH}_2.\text{CO.NH.CH}(\text{CH}_3).\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (Schmp. 58°), vereinigt wurde. Dieser gab mit Ammoniak ein Ester-amid, mit 1 Mol. Alkali die einbasische Säure, die als Ammoniumsalz analysiert wurde. Amid- und Carboxylgruppe befinden sich am Ende, also an C gebunden. Stärkere Verseifung führte wieder zu einer zweibasischen Säure der Lactim-Reihe, die, mit Alkohol rückverestert, in einen isomeren Diäthylester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C.NH.CH}_2.\text{C}(\text{OH})\text{:N.CH}(\text{CH}_3).\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, der β -Reihe, der bei 104° schmilzt, überging. Er verhielt sich auch chemisch anders als der α -Ester. Methanol-Ammoniak verwandelte ihn in ein Di-amid.

Es ergeben sich also auch bei Peptid-Derivaten aus β -Aminosäuren ganz die gleichen Verhältnisse hinsichtlich der Lactam-Lactim-Isomerie und ihres merkwürdigen Einflusses auf die feste Bindung des *N*-Carboxyls. Nur eine Erscheinung wurde hier nicht beobachtet: die Bildung von Azlactonen.

Aber auch sonst sind solche nur aufgetreten, wenn das *N*-Carboxyl zusammen mit Phenyl am Stickstoff gebunden und in γ -Stellung dazu eine umlagerbare Lactam-Gruppe vorhanden war, also bei den Säuren $\text{HO}_2\text{C.N}(\text{C}_6\text{H}_5).\text{CH}_2.\text{C}(\text{OH})\text{:N.CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$, $\text{HO}_2\text{C.N}(\text{C}_6\text{H}_5).\text{CH}_2.\text{C}(\text{OH})\text{:N.CH}_2.\text{C}(\text{OH})\text{:N.CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ (und ihren Derivaten). Demgemäß müßten sich γ -Lactone wieder ableiten von der Säure $\text{HO}_2\text{C.N}(\text{C}_6\text{H}_5).\text{CH}_2.\text{C}(\text{OH})\text{:N.CH}(\text{CH}_3).\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ oder wohl auch δ -Lactone von $\text{HO}_2\text{C.N}(\text{C}_6\text{H}_5).\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CH}_2.\text{C}(\text{OH})\text{:N.CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$. Solche Fälle bleiben noch zu untersuchen, ebenso wie ein Gebilde aus 2 Mol. β -Amino-buttersäure mit und ohne *N*-Phenyl, das wir bisher vermieden haben, weil die Anwesenheit zweier asymmetrischer C-Atome zu einem Gemenge von zwei räumlich isomeren Racem-Formen führen kann.

Beschreibung der Versuche.

N-Carbomethoxyl- β -amino-buttersäure.

Die verwendeten Mengen waren 10.3 g Aminosäure, 150 ccm *n*-Lauge, 11.35 g chlorkohlensaures Methyl und 5.83 g calcinierte Soda in 30 ccm Wasser. Man arbeitete in der üblichen Weise, übersäuerte, dampfte im Vakuum ein und zog den trocknen Rückstand zweimal mit je 75 ccm Chloroform in der Hitze aus. Nach dessen völligem Vertreiben krystallisierte die Säure. Die Ausbeute betrug bis 16 g oder 97.5% d. Th., im Mittel aber nur 85%. Man löste aus Äther unter Einengen zu büschelförmig verwachsenen Nadeln um.

Bei 78° und 15 mm kein Verlust.

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$ (161.1). Ber. C 44.69, H 6.90, N 8.69. Gef. C 44.68, H 7.24, N 8.49.

Die Säure schmilzt bei 90–91° (korr.). Sie ist in Wasser und organischen Mitteln sehr leicht löslich, etwas schwerer in Äther und Benzol, sehr schwer in Petroläther.

N-Carbomethoxyl- β -amino-butyryl-chlorid und -amid.

Man löste 1 g der Säure in 3 g Thionylchlorid (4 Mol.), wobei sich Gas entwickelte. Dann erhitzte man langsam auf 50° ($\frac{1}{2}$ Stde.), hielt die gleiche Zeit auf 50° und dampfte im Vakuum bei 40° ab, wobei leicht schon Zersetzung eintrat. Es hinterblieb ein hellgelbes Öl von stechendem Geruch, das nicht krystallisierte. Zur Kennzeichnung löste man es in trockenem Äther und fügte es zu 20 ccm Äther, der bei 0° mit Ammoniak gesättigt war. Den Niederschlag von Chlorammonium und Amid trennte man durch Auskochen mit Essigester, woraus nach genügender Einengung 0.85 g Amid in kurzen Nadeln fielen.

Bei 15 mm und 100° kein Verlust.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$ (160.1). Ber. C 44.97, H 7.56, N 17.50. Gef. C 45.02, H 7.78, N 17.66.

Das Amid schmilzt bei 141–142°. Es löst sich leicht in Wasser und Methylalkohol, schwerer in Essigester und Alkohol, schwer in Chloroform, sehr schwer in Äther.

Carbomethoxyl- β -aminobutyryl-*N*-phenyl-glycin-ester und -glycin.

Das Chlorid aus 3.2 g Säure $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$ löste man in 25 ccm Äther und gab es durch ein Filter zu einer Lösung von 7.8 g *N*-Phenyl-glycin-ester (2.2 Mol.) in 75 ccm Äther, wobei man in Eis kühlte und ständig schüttelte. Man ließ dann noch $\frac{1}{2}$ Stde. bei 20° stehen und filtrierte den inzwischen

schmutzig-grau krystallinisch abgeschiedenen salzsauren Phenyl-glycin-ester ab. Zur Entfernung des Restes leitete man trockne Salzsäure ein, filtrierte am nächsten Tage wieder und vertrieb den Äther. Der feste Rückstand wog 6.0 g (statt 6.4 g). Man löste ihn aus Alkohol von 60% zu gut ausgebildeten, sechsseitigen Täfelchen um.

Bei 78° und 15 mm kein Verlust.

$C_{16}H_{22}O_6N_2$ (322.2). Ber. C 59.59, H 6.88, N 8.69. Gef. C 59.57, H 7.15, N 8.82.

Der Ester schmilzt bei 94.5–95.5°. Er ist in Alkohol, Essigester sehr leicht löslich, schwerer in Äther, sehr schwer in Petroläther und Wasser.

Zur Darstellung der einbasischen Säure schüttelte man 1.6 g Di-ester mit 5.5 ccm *n*-Lauge (1.1 Mol.) und Glasperlen 1 Stde. auf der Maschine. Nach Zugabe der nötigen Menge Säure dampfte man im Vakuum ein und erhielt mit Alkohol ein schwach gelbes, zähes Öl. Da es nicht krystallisierte, löste man es in Chloroform und leitete Ammoniak ein. Dabei fielen 1.3 g (statt 1.54 g) festes Salz aus.

Man löste es aus Methylalkohol-Äther zu zugespitzten Blättchen um, die bei 100° und 15 mm nichts verloren.

$C_{14}H_{21}O_6N_3$ (311.2). Ber. C 53.99, H 6.80. Gef. C 53.80, H 7.08.

Das Salz löst sich leicht in Wasser und Methylalkohol, schwerer in Alkohol.

β -Aminobutyryl-*N*-phenyl-glycin.

1.6 g Di-ester wurden mit 16.5 ccm *n*-Kalilauge (3.3 Mol.) 6 Stdn. im Wasserbade erhitzt. Die Rücktitration ergab nur einen Verbrauch von 0.4 ccm Lauge oder $\frac{0.8}{10}$ Mol. bei starker Kohlensäure-Entwicklung. Man dampfte im Vakuum ein, trennte mit Alkohol und führte durch Einleiten von Ammoniak saure Stoffe in Salze über, die dann beim Aufnehmen in Chloroform zurückblieben. Dieses hinterließ einen Sirup, der durch Verreiben mit Äther in eine feste amorphe Masse überging.

Man trocknete bei 100° und 15 mm bis zur Konstanz.

$C_{12}H_{16}O_6N_2$ (236.2). Ber. C 60.98, H 6.83. Gef. C 60.02, H 6.71.

In der Substanz vorhandene Asche (3%) ist bei der Berechnung abgezogen.

Carbomethoxyl- β -aminobutyryl-glycin-äthylester und Säure (α -Reihe).

Das Chlorid aus 7 g Säure $C_8H_{10}O_4N$ löste man in 40 ccm Chloroform und gab es durch ein Filter zu einer eisgekühlten Lösung von 10.75 g Glycin-ester (2.2 Mol.) in 50 ccm des gleichen Mittels. Die warm gewordene Mischung blieb noch $\frac{1}{2}$ Stde. bei 20° stehen, worauf man die Nadeln des salzsauren Glycin-esters abfiltrierte. Einleiten von Chlorwasserstoff und Stehen über Nacht lieferten eine weitere Menge. Dann entfernte man mit trockenem Ammoniak saure Stoffe (z. B. zurückgebildete Säure $C_8H_{10}O_4N$) und destillierte das Chloroform im Vakuum ab. Der Rückstand krystallisierte nach dem Reiben: 9.6 g statt 10.7 g oder 90% der Theorie.

Zur Reinigung löste man in 30 ccm Chloroform und fügte 15 ccm Ligroin bis zur Trübung zu und nach eingetretener Krystallisation noch 90 ccm.

Für die Analyse krystallisierte man aus Äther oder Essigester zu feinen Nadeln um.

$C_{10}H_{18}O_6N_2$ (246.2). Ber. C 48.74, H 7.37. Gef. C 48.86, H 7.51.

Der Ester schmilzt bei 99–100°. Er ist in Alkohol, Methanol leicht löslich, ziemlich leicht in Wasser und Essigester, schwer in Äther. Nach

1-stdg. Schütteln von 2 g Ester mit 8.9 ccm *n*-Lauge (1.1 Mol.) war ein Molekül verbraucht. Die entstandene Säure entzog man dem Eindampfrückstand durch kochenden Essigester, woraus schließlich 1.6 g (90% d. Th.) krystallisierten. Zur Analyse löste man wieder aus Essigester zu breiten Nadeln um.

Bei 100° und 15 mm kein Verlust.

$C_8H_{14}O_6N_2$ (218.1). Ber. C 44.01, H 6.47. Gef. C 43.98, H 6.73.

Die Säure schmilzt bei 135–136°. Sie löst sich in den Alkoholen und Wasser leicht, kaum in Äther.

Carbomethoxyl- β -aminobutyryl-glycin-methylester (α -Reihe).

Die Säure wurde mit schwacher Methanol-Salzsäure bei 40° verestert und das Produkt durch Eindampfen, Aufnehmen in Chloroform und Waschen mit Bicarbonat-Lösung gewonnen. Es krystallisierte nach dem Vertreiben des Chloroforms: 0.5 g aus 0.5 g Säure. Man löste aus Aceton um, dem man nachher noch Petroläther zufügte: lange Nadeln.

$C_9H_{16}O_6N_2$ (232.2). Ber. C 46.52, H 6.95, $(OCH_3)_2$ 26.73. Gef. C 46.53, H 7.20, $(OCH_3)_2$ 26.68.

Der Ester schmilzt bei 101–103°. Er ist in Essigester, den Alkoholen, Aceton und Wasser leicht löslich, schwer in Äther.

Carbomethoxyl- β -aminobutyryl-glycinamid (α -Reihe).

Man ließ 1 g Methyl-äthyl-ester 3 Tage mit 10 ccm Methanol-Ammoniak (bei 0° gesättigt) verschlossen stehen (oder erhitze 1 Stde. auf 100°), dampfte ein und erhielt durch Anreiben mit Äther 0.8 g Krystalle (90% d. Th.). Umlösen aus Essigester gab farblose kurze Prismen.

$C_8H_{15}O_4N_3$ (217.14). Ber. C 44.21, H 6.96, $(OCH_3)_1$ 14.28. Gef. C 44.06, H 7.38, $(OCH_3)_1$ 14.24.

Das Amid schmilzt bei 118–119°. Es ist in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol, Aceton ziemlich leicht, sehr schwer in Chloroform.

N'- β -Aminobutyryl-glycin-*N*-carbonsäure und Dimethylester (β -Reihe).

1 g Methyl-äthyl-ester wurde mit 8.9 ccm *n*-KOH (2.2 Mol.) 4 Stdn. auf 100° erwärmt. Der Verbrauch an Lauge war 8 ccm, also fast der berechnete. Man fügte 8.9 ccm *n*-HCl zu, dampfte im Vakuum ein und trennte mit Alkohol 0.8 g gelbes, stark saures Öl ab. Es löste sich in Eisessig, Aceton, den Alkoholen und Wasser, schwerer in Chloroform und Äther. Da es nicht krystallisierte, veresterte man durch gelindes Erwärmen mit 10 ccm Methanol mit 4% Chlorwasserstoff. Man dampfte ein und nahm mit Bicarbonat-Lösung und Chloroform auf. Dessen Rückstand (0.7 g) krystallisierte ziemlich schwierig. Für die Analyse löste man aus wenig heißem Toluol zu derben Prismen oder kurzen Nadeln um, die bei 60° und 15 mm nichts verloren.

$C_9H_{18}O_5N_2$ (232.2). Ber. C 46.52, H 6.95. Gef. C 46.42, H 6.97.

Der Ester schmilzt bei 84–85°. Er löst sich leicht in Alkohol, Aceton, etwas schwerer in Benzol, schwer in Äther, in Wasser leicht. Mit dem α -Ester gab er eine Erniedrigung des Schmelzpunktes auf etwa 65°.

β -Ureido-butyryl-glycinamid (β -Reihe).

1.2 g Dimethylester (β -Reihe) ließ man zuerst eingeschmolzen 3 Tage mit 12 ccm Methanol-Ammoniak (bei 0° gesättigt) bei 20° stehen, worauf man noch 3 Stdn. auf 100° erhitze. Der Eindampfrückstand krystallisierte beim Anreiben mit Essigester-Alkohol: 0.7 g (68% d. Th.). Durch Umlösen

aus 25 ccm absol. Alkohol erhielt man 0.6 g gut ausgebildete sechsseitige Tafeln (oder kurze breite Nadeln und derbe, auch domatische Prismen).

Sie verloren bei 15 mm und 95° 8.6%. Für 1 H₂O ist 8.2% berechnet.

C₇H₁₄O₃N₄ (202.14). Ber. C 41.55, H 6.98, N 27.72. Gef. C 41.42, H 7.07, N 27.60.

Das Di-amid schmilzt wasserfrei bei 180—182° (nachher geringe Gasabgabe). Wasserhaltig wird es bei 95—100° flüssig, dann wieder fest und schmilzt bei 182° nochmals. In Wasser ist es leicht löslich.

N'-[Carbäthoxyl-glycyl]- β -aminobuttersäure-ester
und Säure (α -Reihe).

Zu einer Lösung von 15 g β -Amino-buttersäure-ester (2.2 Mol.) in 50 ccm Chloroform fügte man das aus 7 g Carbäthoxyl-glycin bereitete Chlorid ebenfalls in 50 ccm langsam zu, indem man in Eis kühlte. Nach beendeter Umsetzung leitete man Chlorwasserstoff ein und entfernte durch Waschen mit Wasser das Salz des Amino-buttersäure-esters und mit Bicarbonat die Säuren. Das Chloroform wurde dann abgetrieben, zuletzt unter wiederholter Zugabe von Alkohol. Der schwach gelbe, ölige Rückstand krystallisierte nach 8—14 Tagen: 12 g statt 12.4 g.

Zur Analyse löste man den Ester aus viel heißem Ligroin zu feinen Nadeln um, wusch mit Petroläther und trocknete über Schwefelsäure.

C₁₁H₂₀O₅N₂ (260.2). Ber. C 50.73, H 7.75. Gef. C 50.77, H 7.77.

Der Ester schmilzt bei 56—58°. Er löst sich sehr leicht in Aceton, den Alkoholen, Essigester, Benzol, ziemlich schwer in kaltem Äther, leicht in warmem, leicht in Wasser.

2 g Ester schüttelte man mit 8.4 ccm *n*-Lauge (1.1 Mol.) 1 Stde. auf der Maschine. Die Säure trennte man durch Chloroform vom Kaliumchlorid. Da sie nicht krystallisierte, leitete man gleich in die Lösung Ammoniak. Es fielen 1.75 g festes Salz. (Ber. 1.91 g.) Man löste es aus Methylalkohol-Äther zu wasserhaltigen, sechsseitigen, derben Täfelchen oder wasserfreien Prismen um, die im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet wurden.

C₉H₁₉O₅N₃ (249.2). Ber. C 43.34, H 7.7. Gef. C 43.25, H 7.9.

Das Salz ist hygroskopisch. Durch Trocknen bei höherer Temperatur wird es verändert.

N' Glycyl- β -aminobuttersäure-*N*-carbonsäure und Diäthylester
(β -Reihe).

Nach 3-stdg. Erhitzen von 1.7 g α -Di-ester mit 14.4 ccm *n*-NaOH auf 100° waren 2 Mol. verbraucht. Da die entstandene Säure nicht krystallisierte, veresterte man sie sofort mit absol. Alkohol, der 3% Chlorwasserstoff enthielt. Man dampfte wieder ein, nahm in Essigester auf und behandelte mit festem Bicarbonat und dann mit Tierkohle. Nach dem Vertreiben des Essigesters krystallisierte der Rückstand schnell. Seine Menge war 72% d. Th. Für die Analyse löste man aus viel heißem Ligroin zu feinen Nadeln um, die bei 75° und 15 mm nichts verloren.

C₁₁H₂₀O₆N₂ (260.2). Ber. C 50.73, H 7.75, (OC₂H₅)₂ 35.16. Gef. C 50.53, H 7.87, (OC₂H₅)₂ 34.62.

Der Ester schmilzt bei 103—104°. Er löst sich leicht in Alkohol, Essigester, Aceton; sehr schwer in Äther, schwer in Wasser.

Ureido-acetyl- β -aminobuttersäure-amid (β -Reihe).

0.1 g reiner β -Di-ester wurde im Rohr mit 10 ccm Methanol-Ammoniak (bei 0° gesättigt) 3 Stdn. auf 100° erhitzt. Man dunstete über Schwefelsäure ein; Krystallisation erfolgte beim Anreiben mit Chloroform. Durch Umlösen aus absol. Alkohol erhielt man 60% d. Th. an sechsseitigen Blättchen.

Sie verloren bei 100° und 15 mm 7.1%. (Ber. 1 H₂O 8.1.) — 2.158 mg Sbst.: 0.514 ccm N (21°, 768 mm).

C₇H₁₄O₃N₄ (202.1). Ber. N 27.72. Gef. N 27.94.

Das Di-amid sintert um 95—100° und schmilzt gegen 172° unter Zersetzung. Es löst sich sehr leicht in Wasser, stufenweise schwerer in Methanol, Alkohol, Äther.

Carbäthoxyl-glycyl- β -aminobuttersäure-amid (α -Reihe).

0.9 g α -Di-ester wurden in der gleichen Weise amidiert. Der gewonnene Rückstand krystallisierte beim Anreiben mit Äther-Essigester. Die Ausbeute war 0.55 g statt 0.8 g. Man löste sie unter Verlusten zweimal aus wenig Aceton zu winzigen Nadeln um.

Bei 100° kein Verlust. — 2.861 mg 0.450 ccm N (19°, 756 mm).

C₉H₁₇O₄N₃ (231.2). Ber. N 18.18. Gef. N 17.93.

Das Monamid schmilzt bei 130—131°. Es löst sich sehr leicht in Wasser, den Alkoholen, schwerer in Aceton und Essigester, sehr schwer in Äther. Nach der Analyse scheint keine Verdrängung des Äthyls erfolgt zu sein.

281. Carl G. Schwalbe und Gustav-Adolf Feldtmann: Über ein Vorkommen der *d*-Glucuronsäure in pflanzlichen Faserstoffen.

[Aus d. Versuchsstation für Holz- und Zellstoff-Chemie in Eberswalde.]

(Eingegangen am 3. Juni 1925.)

Bei dem Aufschluß von Getreidestroh, Hanfschäben u. dergl. mit sauren Calciumbisulfit-Laugen hat sich gezeigt, daß sehr leicht Bildung von großen Mengen schwefliger Säure statthat, daß also die Base in unverhältnismäßig hohem Maße verbraucht wird. Aber auch bei den Laubhölzern ist der Verbrauch an Base bei der Aufschließung mit Calciumbisulfit-Lösung größer als bei den Nadelhölzern. Die Annahme liegt nahe, daß der Basenverbrauch möglicherweise durch in diesen Vegetabilien vorkommende Säuren bedingt ist. So glaubte Dietz¹⁾ bei den Stroharten zeigen zu können, daß der Aufschluß gelingt, sobald die Kieselsäure vor der Kochung entfernt ist. Wenn man in Betracht zieht, daß die Stroharten und Laubhölzer gemeinsam sich gegenüber den Nadelhölzern durch einen bedeutend höheren Gehalt an Pentosan²⁾ auszeichnen, so kommt man leicht zu dem Gedanken, daß das Pentosan kein einheitlicher Stoff ist, sondern daß in ihm saure Gruppen enthalten sind. Der eine von uns hat schon früher³⁾ bezweifelt, daß bei der Bestimmung der Pentosane durch Furfurol-Abspaltung alles abgespaltene Furfurol den Pentosanen entstammt. Andererseits sind Hägg-

¹⁾ Schwalbe, Chemie der Cellulose, S. 389 u. 505.

²⁾ Buche bis 33%; Nadelhölzer im allgemeinen nur 5—6%; Getreidestroh 26% und mehr.

³⁾ Schwalbe, Zur Kenntnis der Holz-Zellstoffe, Z. Ang. **31**, I 51 [1918].