

258. Walter Voss und Renate Guttman: Über die Darstellung von Alkalisalzen der Amino-säuren.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Breslau.]

(Eingegangen am 5. Juni 1930.)

Bei dem synthetischen Aufbau von bestimmten Peptiden, über die demnächst berichtet werden soll, ergab sich die Notwendigkeit, Alkalisalze von Amino-säuren absolut rein und wasser-frei zu verwenden. Nun sind in der Literatur Alkalisalze der Amino-säuren nur spärlich erwähnt, ein Ergebnis, das anfänglich sehr überrascht, besonders wenn man die so zahlreichen Angaben über Komplexverbindungen der Amino-säuren mit Schwermetallen, Löslichkeits-Beeinflussung durch Neutralsalze usw. berücksichtigt. Diese vorhandene Lücke wird aber sofort verständlich, wenn man sich die besondere Eigenart der Amino-säuren vor Augen hält:

Aus wäßrigen Lösungen lassen sich nach den Untersuchungen von Th. Curtius¹⁾ die Alkalisalze in der üblichen Weise nicht darstellen. Zur Freilegung des Carboxyls der Amino-säuren sind wegen der bekannten inneren Salzbildung besondere Maßnahmen notwendig. Bei der alkalimetrischen Titration der Amino-säuren kann dies nach S. P. L. Sørensen²⁾ durch Zusatz von Formalin erreicht werden, oder man verwendet nach R. Willstätter und E. Waldschmidt-Leitz³⁾ hochkonzentrierten Alkohol als Lösungsmittel. Das von wäßrigen Lösungen abweichende Verhalten der Amino-säuren in Alkohol ist nun auch zur Darstellung der wenigen, bisher in der Literatur erwähnten Alkalisalze der Monocarbonsäuren benutzt worden. Durch Umsatz mit Natriumäthylat haben E. Abderhalden und M. Guggenheim⁴⁾ das Dinatriumsalz des *l*-Thyrosins und A. Fodor und M. Weitzmann⁵⁾ das Natriumsalz des *d, l*-Leucins erhalten. Von den Autoren sind aber keine analytischen Zahlen gegeben worden, so daß die Reinheit bzw. Einheitlichkeit der Salze nicht ersichtlich ist.

Von einigen Amino-monocarbonsäuren wurden auf dem eben angegebenen Wege von uns die Natriumsalze hergestellt und analysiert. Das Ergebnis dieser Nachprüfung zeigte aber eindeutig, daß reine Produkte so nicht gewonnen werden können. Als Maßstab dafür sollen weniger die Abweichungen des Gehaltes an Alkali und Stickstoff angesehen werden, als die gefundenen Werte für den Amino-Stickstoff nach van Slyke⁶⁾. Beim Natriumsalz des Leucins war der Amino-Stickstoff ca. 90% des Gesamt-Stickstoffs, beim Alanin nur noch 70%. Die einfachste Annahme zur Erklärung dieser Differenz wäre wohl die einer teilweisen Bildung von Diketo-piperazinen. Diese Annahme reicht aber bestimmt nicht aus, um die Beobachtungen bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Glykokoll zu erklären. In diesem Falle muß eine mehr oder weniger weitgehende Zersetzung in anderer Richtung angenommen werden, die sich in der Bildung von Methylamin zeigt.

Bei der Salzbildung von Amino-dicarbonsäuren sind die Verhältnisse entsprechend. E. Abderhalden und K. Kautzsch⁷⁾ konnten aus wäßrigen

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **26**, 160 [1882].

²⁾ Ztschr. physiol. Chem. **63**, 27 [1909], **64**, 120 [1910], **71**, 458 [1911], **75**, 363 [1911].

³⁾ B. **54**, 2988 [1921].

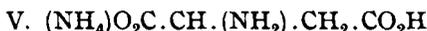
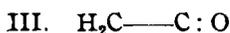
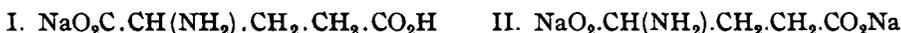
⁴⁾ Ztschr. physiol. Chem. **65**, 53 [1910].

⁵⁾ Ztschr. physiol. Chem. **154**, 290 [1926].

⁶⁾ B. **43**, 3170 [1910].

⁷⁾ Ztschr. physiol. Chemie **64**, 447 [1910].

Lösungen nur das Mononatriumsalz der *d*-Glutaminsäure (I) erhalten, die Darstellung des Dinatriumsalzes (II) gelang auf diesem Wege nicht. Nach den Angaben von Abderhalden und Kautzsch wird das Mononatriumsalz mit 2% Krystallwasser erhalten, das im Vakuum bei 100° aber entfernt werden kann. Beim Nacharbeiten dieser Vorschrift wurden auch Produkte erhalten, deren Gehalt an Alkali und Stickstoff dem wasser-freien Salz entsprach, aber nur bei kleinen Ansätzen und bei langem Trocknen. Bei größeren Ansätzen für präparative Zwecke wurden erhebliche Abweichungen beobachtet. Selbst nach langem Trocknen bei 100° über Phosphorpentoxyd war keine Gewichtskonstanz zu erreichen, dazu wurde ständig parallel der Gewichtsabnahme eine Abnahme des Amino-Stickstoffs, verglichen mit dem Gesamt-Stickstoff, beobachtet. Der theoretische Wert für den Stickstoff wurde nie erreicht. Berücksichtigt man den leichten Übergang der Glutaminsäure in α -Pyrrolidon- α' -carbonsäure (III), so muß als einfachste Annahme zur Erklärung der beobachteten Differenz zwischen Gesamt- und Amino-Stickstoff die Umwandlung des glutaminsauren Natriums in das Natriumsalz der α -Pyrrolidon- α' -carbonsäure angesehen werden. Aus dem beobachteten Resultat bei kleinen Ansätzen ergibt sich aber die Einschränkung, daß diese Umwandlung nur bei Anwesenheit von restlichem Krystallwasser anzunehmen ist. Denn kann das Krystallwasser schnell entfernt werden, wie dies z. B. bei kleinen Ansätzen durch Ausbreiten in dünner Schicht erfolgt, so schließt die beobachtete Gewichtskonstanz die Annahme von Veränderungen des wasser-freien Salzes aus.



Wenn nun auch die ebenerwähnten Methoden zur Darstellung von reinen und wasser-freien Salzen der Amino-säuren durchweg nicht geeignet waren, so haben die dabei gewonnenen Erfahrungen doch einen Hinweis zur Lösung der Frage gegeben; denn als gemeinsame Ursache der störenden Nebenreaktionen muß wohl mit größter Wahrscheinlichkeit die Anwendung höherer Temperatur im Laufe der Darstellung angesehen werden. Der Fortfall aller Schwierigkeiten war zu erwarten bei Anwendung eines Lösungsmittels, in dem die Amino-säuren hinreichend löslich sind und dessen restlose Entfernung bei möglichst niedriger Temperatur durchführbar ist. E. C. Franklin und C. A. Kraus⁶⁾ haben eine große Zahl von organischen Substanzen auf ihre Löslichkeit in flüssigem Ammoniak geprüft und dabei auch eine relativ gute Löslichkeit der Amino-säuren gefunden. Diese Beobachtung der amerikanischen Forscher konnte nun dazu benutzt werden, die gewünschten Salze der Amino-säuren rein herzustellen. Aus Lösungen in wasser-freiem Ammoniak wurden die Monocarbonsäuren unverändert zurückgewonnen, während bei den Dicarbonsäuren *d*-Glutaminsäure und *l*-Asparaginsäure die Monoammoniumsalze entstanden.

⁶⁾ Amer. chem. Journ. 20, 820 [1898].

Die Indifferenz der Amino-monocarbonsäuren gegenüber flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel ist unabhängig von der Stellung der Amino-gruppe, die α -, β - und γ -Amino-säuren verhalten sich vollkommen gleich. Eine Aussage über die Struktur der Monocarbonsäuren in gelöstem Zustande, d. h. ob die innere Salzbildung aufgehoben und eine Bindung des Carboxyls an Ammoniak erfolgt ist, erscheint auf Grund des bisherigen Materials natürlich nicht möglich. Die Form der Abscheidung aus dem Ammoniak spricht aber nicht dafür, daß in der Lösung ein Bindungswechsel und später beim Abdunsten des Ammoniaks eine Rückbildung des inneren Salzes eintritt. Die Mono-carbonsäuren werden als feinkrystallines, lockeres Pulver zurückgewonnen, ihre Abscheidung erfolgt schon beim beginnenden Abdestillieren des Ammoniaks, setzt sich gleichmäßig fort und selbst beim Entfernen des letzten Ammoniak-Restes findet keine sichtbare Veränderung mehr statt. Das äußere Bild bei der Gewinnung von Ammoniumsalsen der Dicarbonsäuren ist vollkommen abweichend. Nach dem Abdestillieren eines großen Teils vom Lösungsmittel scheidet sich an den Wänden das Ammoniumsals als durchscheinender Sirup ab, der sich beim Entfernen der letzten Reste Ammoniak zu einem lockeren, blasigen Schaum aufbläht. Die Frage nach dem Zustand der Amino-säuren in flüssigem Ammoniak soll daher zunächst vollkommen offengelassen werden. Denn die eben erwähnten Beobachtungen sind nicht entscheidend, und die zahlreichen Beobachtungen⁹⁾ über Unterschiede zwischen Wasser und Ammoniak als Lösungsmittel dürfen nicht übersehen werden. Es wird auch weiter empfehlenswert sein, eine zweite Frage nicht endgültig zu entscheiden. Die Konstitution der Monoammoniumsalsen der Dicarbonsäuren läßt sich zunächst noch nicht eindeutig festlegen. Bei dem vollkommen gleichen Verhalten der α -, β - und γ -Amino-monocarbonsäuren gegenüber flüssigem Ammoniak ist nicht vorauszusehen, welches Carboxyl der Dicarbonsäuren mit flüssigem Ammoniak unter Bildung des Ammoniumsalses und welches zur inneren Salzbildung verwendet wird. E. Abderhalden und K. Kautzsch⁷⁾ haben dem aus wäßriger Lösung gewonnenen Mononatriumsals der *d*-Glutaminsäure die Formel I zugesprochen, die erhaltene innere Salzbildung also zwischen der Aminogruppe und dem γ -ständigen Carboxyl angenommen. Bei Übertragung auf die Monoammoniumsalsen würden sich die Formeln IV und V ergeben.

Die Natriumsalsen der Amino-säuren lassen sich nun darstellen durch Anwendung der blauen Lösung von metallischem Natrium in Ammoniak. Die innermolekulare Salzbildung der Amino-säuren wird also durch den Natrium-Ammonium-Komplex aufgehoben und so nicht nur die Darstellung von Natriumsalsen der Monocarbonsäuren ermöglicht, sondern auch die von Dinatriumsalsen der Dicarbonsäuren. Der Endpunkt des Umsatzes zum Salz zeigt sich dabei sehr deutlich am völligen Verschwinden der blauen Farbe. Nach dem Abdestillieren des Ammoniaks bleiben die Natriumsalsen vollkommen rein als feinkrystalline Pulver zurück.

Erwähnt müssen aber einige Grenzfälle werden, bei denen die Anwendung von Natrium in Ammoniak nicht zum Ziele führt: Nicht darstellbar sind so die Mononatriumsalsen der Dicarbonsäuren. Beim Umsatz mit nur 1 Äquiv. Natrium verläuft die Reaktion so, daß sich außer dem Mononatrium-

⁹⁾ s. die Zusammenfassung bei K. Fredenhagen, Ztschr. anorgan. Chem. 186, 1 [1930].

salz auch das Dinatriumsalz bildet und der restliche Säure-Anteil mit Ammoniak unter Bildung des Monoammoniumsalzes reagiert. Zur Prüfung wurde *d*-Glutaminsäure verwendet und die Analyse der dabei erhaltenen Produkte spricht eindeutig für diesen Reaktionsverlauf.

Nebenreaktionen erfolgen weiter bei den Halbamiden der Dicarbonsäuren, von denen Asparagin als Beispiel benutzt wurde. Asparagin wurde aus Ammoniak allein unverändert zurückgewonnen; mit 1 Äquiv. Natrium entstanden inhomogene Produkte, ein Ergebnis, das zwanglos durch den teilweisen Eintritt des Natriums an die Stelle von Säure-amid-Wasserstoff erklärt wird.

Auch vom Cystin lassen sich keine reinen Dinatriumsalze herstellen, da durch den entwickelten Wasserstoff eine teilweise Reduktion zum Cystein erfolgt. Der Eintritt dieser Reduktion zeigt sich in den Analysenzahlen nur schwach, wird aber mit Sicherheit durch den positiven Ausfall der Reaktion mit Nitroprussidnatrium bewiesen. Diese Reduktion wird sich voraussichtlich vermeiden lassen, wenn man an Stelle von metallischem Natrium Natrium-amid verwendet.

Beschreibung der Versuche.

Nach Fodor und Weitzmann⁵⁾ wurden dargestellt:

1) Aus 1.7296 g *d, l*-Leucin und der berechneten Menge Natriumäthylat das Natriumsalz.

0.4353 g Sbst.: 27.55 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 (Kjeldahl). — 0.0375 g Sbst.: 5.46 ccm N (17°, 749 mm, van Slyke¹⁰⁾). — 0.5866 g Sbst.: 0.2758 g Na_2SO_4 .

$C_6H_{12}O_2NNa$. Ber. Na 15.02, N 9.15. Gef. Na 15.22, N 8.86, NH_2 -N 8.28.

2) Aus 5.3666 g *d, l*-Alanin und der berechneten Menge Natriumäthylat das Natriumsalz. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde ein zäher, durchsichtiger Sirup erhalten, der nach längerem Stehen z. T. kristallin erstarrte.

1.0115 g Sbst.: 0.6263 g Na_2SO_4 . — 0.5155 g Sbst.: 44.40 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 (Kjeldahl). — 0.0422 g Sbst.: 6.5 ccm N (15°, 744 mm, van Slyke). — 0.1071 g Sbst.: 16.41 ccm N (15°, 749 mm, van Slyke).

$C_3H_6O_2NNa$. Ber. Na 20.71, N 12.61. Gef. Na 20.05, N 12.06, NH_2 -N 8.81, 8.80.

3) Beim Umsatz von Glykokoll mit der berechneten Menge Natriumäthylat auf dem Wasserbade erfolgte abweichend von 2) und 3) keine vollständige Lösung. Nach dem Abdestillieren des Alkohols hinterblieb ein fester, z. T. gelb gefärbter Rückstand, der sehr intensiv nach Methylamin roch, so daß von einer Analyse der Substanz abgesehen wurde.

Mononatriumsalz der *d*-Glutaminsäure.

Nach Abderhalden und K. Kautzsch⁷⁾ wurden 4.8268 g reiner *d*-Glutaminsäure mit der berechneten Menge 5-n. Natriumhydroxyd-Lösung umgesetzt. Das erhaltene Salz wurde im Vakuum bei 100° über Phosphor-pentoxyd getrocknet.

Zum Trocknen wurde eine Apparatur benutzt, die eine Modifikation der von Ihlow¹¹⁾ angegebenen Form darstellt. Der Trockenraum ist zum Unterschied von der allgemein üblichen Form der sogen. Trockenpistole vertikal gestellt. Diese anscheinend

¹⁰⁾ Verwendet wurde die von H. Fuchs, Biochem. Ztschr. 176, 32 [1926], beschriebene Mikro-Apparatur.

¹¹⁾ Chem.-Ztg. 47, 186 [1923].

geringfügige Änderung bietet aber eine Reihe von Vorteilen: So können an Stelle von Schiffchen zur Aufnahme der Substanz Wägegäschchen verwendet werden, was besonders bei größeren Mengen relativ leichter Substanzen angenehm ist. Bei notwendigen häufigen Prüfungen auf Gewichtskonstanz durch Wägung ist dadurch ein schnelleres Ein- und Ausbringen der Substanz möglich, ein Vorteil, der bei stark hygroskopischen Substanzen besonders in Erscheinung tritt. Weiter muß noch als Vorteil angeführt werden, daß Tiegel, Extraktionshülsen usw. getrocknet werden können.

Das erhaltene Natriumsalz der Glutaminsäure war nach 10-tägigem Trocknen gewichtskonstant.

0.2659 g Sbst.: 19.3 ccm N (19.5°, 753 mm). — 0.5842 g Sbst.: 0.2476 g Na_2SO_4 .
 $\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_4\text{Na}$. Ber. N 8.25, Na 13.60. Gef. N 8.39, Na 13.72.

Bei einer präparativen Darstellung des Salzes, ausgehend von 55.5 g *d*-Glutaminsäure war das Salz selbst nach 4-wöchigem Trocknen noch nicht vollständig gewichtskonstant.

0.4315 g Sbst.: 21.97 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 (Kjeldahl). — 0.0754 g Sbst.: 7.99 ccm N (19.5°, 752 mm, van Slyke).

Gef. N 7.13, NH_2 -N 5.98.

Salze der Amino-säuren aus flüssigem Ammoniak.

Verwendet wurde das käufliche Ammoniak. Das der Stahlflasche entnommene Gas wurde durch eine ca. 1 m lange Schicht von Natronkalk und stückigem Natriumhydroxyd getrocknet und zur Entfernung der letzten Spuren Feuchtigkeit in einem Vorratsgefäß über metallischem Natrium kondensiert (Aceton-Kohlensäure-Schnee zur Kühlung). Als Reaktionsgefäß wurden einseitig zugeschmolzene Röhren aus Jenaer Glas von ca. 20 cm Länge benutzt, in die das Ammoniak aus dem Vorratsgefäß überdestilliert wurde.

I. Die Indifferenz der Monocarbonsäuren gegenüber flüssigem Ammoniak wurde bei den im folgenden angegebenen Säuren festgestellt. Nach dem Abdunsten des Ammoniaks wurden die Säuren als feinkristallines Pulver zurückgewonnen; an der Glaswand abgesetzte Schichten waren leicht abzulösen. Die beigefügten Zahlen beziehen sich in der angegebenen Reihenfolge auf den gefundenen Stickstoffwert nach Kjeldahl vor und nach dem Lösen in Ammoniak, der theoretische Wert ist in Klammern gesetzt: Glykoll: 18.69, 18.48 (18.66); *d*, *l*-Alanin: 15.85, 15.85 (15.73). β -Alanin: 15.45, 16.11 (15.73); γ -Amino-buttersäure: 13.38, 13.56 (13.59). Nach dem Abdestillieren des Ammoniaks wurden die Reaktionsgefäße mit Inhalt sofort in einen großen Vakuum-Exsiccator mit Schwefelsäure und Natriumhydroxyd übergeführt und die letzten Reste Ammoniak durch mehrstündiges Abpumpen entfernt. Ein Ausbringen des festen Rückstandes vor der völligen Entfernung des Ammoniaks ist ausgeschlossen, da die Produkte in diesem Zustande sehr hygroskopisch sind. Die größere Beständigkeit der ammoniakfreien Substanzen gegen die Luft-Feuchtigkeit wurde auch bei den weiter unten beschriebenen Ammonium- und Natriumsalzen gefunden.

II. Die Monoammoniumsalze der Dicarbonsäuren wurden durch Behandeln der Säuren mit flüssigem Ammoniak erhalten. Der Unterschied gegenüber den Monocarbonsäuren zeigte sich schon darin, daß bei ungefähr den gleichen angewandten Mengen in dem gleichen Volumen Ammoniak keine vollständige Lösung erfolgte und das gebildete Ammoniumsalz nach dem Abdunsten des Ammoniaks als rein weißer, voluminöser Schaum zurückblieb.

Ammoniumsalz der *l*-Asparaginsäure: 0.00921 g Sbst.: 6.130 ccm $\frac{1}{50}$ -n. H_2SO_4 (alkalische Destillation) (Kjeldahl). — 0.00921 g Sbst.: 3.085 ccm $\frac{1}{50}$ -n. H_2SO_4 .

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. N 18.67, NH_2 12.02. Gef. N 18.65, NH_2 12.09.

Ammoniumsalz der *d*-Glutaminsäure: 0.4798 g Sbst.: 58.11 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 (Kjeldahl). — 0.3254 g Sbst.: 19.93 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 (alkalische Destillation).

$C_6H_{12}O_4N_2$. Ber. N 17.07, NH_4 10.99. Gef. N 16.97, NH_4 11.05.

III. Natriumsalze der Amino-säuren: Das metallische Natrium und die Amino-säuren wurden genau in dem jeweiligen Mengenverhältnis in die Reaktionsgefäße eingewogen. Zur möglichsten Vereinfachung wurde dabei zunächst das metallische Natrium eingewogen. Zweckmäßig hat sich dabei die Verwendung von ca. 3 mm starkem Draht erwiesen, wobei die Drahtlänge in cm schon eine angenäherte Festlegung der Metallmenge gestattete. Die Einwage der Amino-säuren wurde dann auf das genau ermittelte Natriumgewicht bezogen. Aus dem Vorratsgefäß wurde bis zur Lösung und Entfärbung der anfangs blauen Lösung Ammoniak in das Reaktionsgefäß destilliert. Die für jeden Umsatz verwendete Menge Ammoniak ist als geschätztes Volumen jeweils angegeben.

1) Aus 2.3660 g Glykokoll und 0.7250 g Natrium in ca. 30 ccm Ammoniak das Natriumsalz: 0.00725 g Sbst.: 3.793 ccm $\frac{1}{50}$ -n. H_2SO_4 (Kjeldahl). — 0.4873 g Sbst.: 0.3569 g Na_2SO_4 .

$C_2H_4O_2NNa$. Ber. N 14.44, Na 23.70. Gef. N 14.64, Na 23.72.

2) Aus 2.0720 g *d, l*-Alanin und 0.5350 g Natrium in 30 ccm Ammoniak: 0.02379 g Sbst.: 10.73 ccm $\frac{1}{50}$ -n. H_2SO_4 (Kjeldahl). — 0.6940 g Sbst.: 0.4495 g Na_2SO_4 .

$C_3H_6O_2NNa$. Ber. N 12.61, Na 20.71. Gef. N 12.64, Na 20.97.

3) Aus 2.5689 g *d, l*-Leucin und 0.4509 g Natrium in 50 ccm Ammoniak. — 0.00907 g Sbst.: 3.015 ccm $\frac{1}{50}$ -n. H_2SO_4 (Kjeldahl). — 0.5671 g Sbst.: 0.2656 g Na_2SO_4 . — 0.0450 g Sbst.: 7.01 ccm N (15^0 , 749 mm, van Slyke).

$C_6H_{12}O_2NNa$. Ber. N 9.15, Na 15.02, NH_2 -N 9.15. Gef. N 9.31, Na 15.16, NH_2 -N 8.94.

4) Aus 2.0635 g *d, l*-Phenyl-alanin und 0.2874 g Natrium in 30 ccm Ammoniak. 0.01525 g Sbst.: 4.135 ccm $\frac{1}{50}$ -n. H_2SO_4 (Kjeldahl). — 0.3003 g Sbst.: 0.1170 g Na_2SO_4 .

$C_9H_{10}O_2NNa$. Ber. N 7.49, Na 12.29. Gef. N 7.60, Na 12.62.

5) Aus 1.9430 g Sarkosin und 0.5018 g Natrium in ca. 50 ccm Ammoniak: 0.02804 g Sbst.: 12.620 ccm $\frac{1}{50}$ -n. H_2SO_4 (Kjeldahl). — 0.4188 g Sbst.: 0.2688 g Na_2SO_4 .

$C_8H_8O_2NNa$. Ber. N 12.62, Na 20.71. Gef. N 12.61, Na 20.78.

6) Aus 1.944 g *l*-Tyrosin und 0.3033 g Natrium in 50 ccm Ammoniak das Dinatriumsalz: 0.02548 g Sbst.: 5.883 ccm $\frac{1}{50}$ -n. H_2SO_4 (Kjeldahl). — 0.5129 g Sbst.: 0.3248 g Na_2SO_4 .

$C_9H_9O_3NNa_2$. Ber. N 6.22, Na 20.43. Gef. N 6.47, Na 20.51.

7) Aus 1.5916 g β -Alanin und 0.4110 g Natrium in ca. 60 ccm Ammoniak das Natriumsalz: 0.1864 g Sbst.: 16.28 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 (Kjeldahl). — 0.3422 g Sbst.: 0.2231 g Na_2SO_4 .

$C_3H_6O_2NNa$. Ber. N 12.61, Na 20.71. Gef. N 12.64, Na 21.11.

Die Differenz zwischen gefundenen und berechneten Werten ist auf die Verwendung von nicht vollkommen reiner Säure zurückzuführen.

8) Aus 1.9075 g γ -Amino-*n*-buttersäure und 0.4266 g Natrium in 30 ccm Ammoniak: 0.3961 g Sbst.: 31.10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 (Kjeldahl). — 0.6575 g Sbst.: 0.3728 g Na_2SO_4 .

$C_4H_8O_2NNa$. Ber. N 11.20, Na 18.39. G f. N 11.00, Na 18.36.

9) Aus 2.3382 g *d*-Glutaminsäure und 0.7311 g Natrium in 120 ccm Ammoniak das Dinatriumsalz: 0.02778 g Sbst.: 7.220 ccm $\frac{1}{50}$ -n. H_2SO_4 . — 0.7662 g Sbst.: 0.5633 g Na_2SO_4 .

$C_5H_7O_4NNa_2$. Ber. N 7.33, Na 24.07. Gef. N 7.28, Na 23.81.