

destilliert, sondern direkt in das Semicarbazon übergeführt. Dieses Semicarbazon krystallisierte in filzigen Nadeln, deren Schmp. nach dem Umlösen aus Methylalkohol bei 212° lag.

4.145 mg Sbst.: 0.745 ccm N (18° , 748 mm).

$C_{11}H_{13}N_3O$. Ber. N 20.68. Gef. N 20.75.

Das Semicarbazon wurde mit Oxalsäure zerlegt und das erhaltene Keton durch Erwärmen mit Hydroxylamin-Chlorhydrat und Soda-Lösung in das Oxim verwandelt. Dieses schmolz bei 60° und nach dem Abpressen auf Ton bei 74° . Ausbeute etwa 50 mg.

Um das Verhalten des Toluols bei der Reaktion mit Keten in Gegenwart von Aluminiumchlorid zu prüfen, wurden 75 g Aluminiumchlorid mit 100 g Toluol zur Reaktion angesetzt. Das Reaktionsprodukt wurde wie oben aufgearbeitet, wobei wir 9 g eines Roh-ketons erhielten, das über das Semicarbazon gereinigt und wie oben hydriert wurde. Aus dem Hydrierungsprodukt konnten wir etwa 0.4 g eines Semicarbazons isolieren, das bei 219° schmolz. Als Hauptprodukt der Hydrierung wurde *p*-Äthyl-toluol erhalten, das bei $162^{\circ}/755$ mm siedete.

Je $\frac{1}{4}$ Mol. Benzol, Cyclobutandion⁵⁾ (Sdp. $123-127^{\circ}$) und Aluminiumchlorid wurden so zur Reaktion gebracht, daß in das Benzol-Cyclobutandion-Gemisch das fein gemahlene Aluminiumchlorid eingetragen wurde. Die Reaktion verläuft sehr stürmisch unter Chlorwasserstoff-Entwicklung und Selbsterwärmung. Eine neue Menge Aluminiumchlorid wurde erst dann hinzugefügt, wenn die vorhergehende ausreagiert hatte. Nach etwa $\frac{3}{4}$ Stdn. wurde die Masse zur Vollendung der Umsetzung auf dem Wasserbade erwärmt. Nachdem die Chlorwasserstoff-Entwicklung aufgehört hatte, wurde auf Schnee gegossen und mit Wasserdampf destilliert. Das über das Semicarbazon gereinigte Keton wurde wie oben beschrieben hydriert; als alleiniges Produkt der Hydrierung ergab sich Äthyl-benzol vom Sdp.₇₃₃ $133.5-134^{\circ}$ und $n_D^{20} = 1.4942$.

Bereits das zur Hydrierung angesetzte Acetophenon war sehr einheitlich und zeigte folgende Konstanten: Sdp. $200-201^{\circ}$; $n_D^{17} = 1.5352$ (Vergleichs-Präparat von Kahlbaum: $n_D^{17} = 1.5362$).

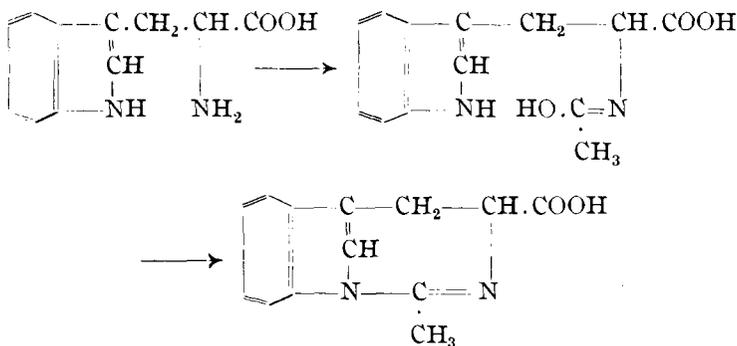
229. Fritz Wrede und Gerhard Feuerriegel: Über eine Reaktion des Tryptophans mit Acetylchlorid.

[Aus d. Abteil. für Physiolog. Chemie d. Universität Greifswald.]
(Eingegangen am 23. Juni 1933.)

Vor kurzem berichteten wir darüber, daß die meisten α -Amino-säuren sich mit Acetylchlorid und Essigsäure zu Derivaten vom Oxazol umsetzen¹⁾. Dieselben Substanzen bildeten sich auch aus Eiweißstoffen mit Acetylchlorid und Essigsäure. Es wurde von uns aber darauf hingewiesen, daß diese Homologen des Oxazols nicht als Bestandteile des Eiweiß-Moleküls betrachtet werden dürfen; sie sind vielmehr erst sekundär nach erfolgter Acetolyse des Proteins aus acetylierten Amino-säuren entstanden.

1) F. Wrede u. W. Keil, Ztschr. physiolog. Chem. **203**, 279 [1931]; F. Wrede, ebenda, **206**, 146 [1932]; F. Wrede u. G. Feuerriegel, ebenda, **218**, 129 [1933].

Bei weiterem Studium dieser Reaktion fanden wir, daß auch *l*-Tryptophan mit Acetylchlorid reagiert, wobei eine schön krystallisierte Verbindung von der Formel $C_{13}H_{12}O_2N_2$ entsteht. Diese Substanz hat basischen wie sauren Charakter. Sie gibt gut krystallisierte Salze mit Gold- und Platinchlorwasserstoffsäure, löst sich aber auch leicht in Basen unter Salzbildung; u. a. gibt sie ein schwerlösliches Silbersalz von der Formel $C_{13}H_{11}O_2N_2Ag$. Beim Kochen mit Salzsäure ist die Verbindung sehr beständig, durch heiße Natronlauge erfolgt langsam Zerstörung. Versuche, Acylgruppen einzuführen, mißlingen, so daß angenommen werden darf, daß die beiden Stickstoffatome tertiären Charakter haben. Methoxyl- und Methylimidgruppen waren nicht nachweisbar. Die Anwesenheit einer Carboxylgruppe geht auch daraus hervor, daß mit Thionylchlorid eine Umsetzung erfolgt (Säurechlorid); bei weiterer Behandlung dieses Produktes mit Ammoniak entsteht ein (amorphes) Säure-amid von der Formel $C_{13}H_{13}ON_3$. Auch die Reaktion mit Diazo-methan ist positiv; doch konnte der offenbar gebildete Methyl-ester nicht in reiner Form isoliert werden. Auf Grund dieser Beobachtungen möchten wir für die Verbindung folgenden Bildungs-Mechanismus annehmen:



Die Formel für die Verbindung $C_{13}H_{12}O_2N_2$ — die wir als *N, N'*-Äthylen-tryptophan bezeichnen möchten — weist ein asymmetrisches Kohlenstoffatom auf. Eine optische Aktivität konnte aber nicht festgestellt werden; offenbar ist durch die Behandlung mit Acetylchlorid eine Racemisierung erfolgt.

Beschreibung der Versuche.

2 g *l*-Tryptophan werden mit 30 ccm eines Gemisches von 20 ccm Eisessig und 10 ccm Acetylchlorid im zugeschmolzenen Rohr 2 Stdn. auf 100° erhitzt, wobei öfter umgeschüttelt wird. Die braungefärbte Flüssigkeit wird im Vakuum zur Trockne gedampft, der Rückstand wird mit 30 ccm 15-proz. Salzsäure ausgelaugt. Auf Zusatz von wenig 50-proz. Goldchlorid-Lösung zu der warmen Flüssigkeit fallen schmierige Verunreinigungen aus, von denen abgesaugt wird. Das Filtrat wird mit weiterem Goldchlorid im Überschuss versetzt, wobei ein gelbbrauner, krystallinischer Niederschlag entsteht. Dieser wird abgesaugt und in ca. 10 ccm heißem Alkohol gelöst. Die filtrierte Lösung wird langsam mit verd. Salzsäure und etwas Goldchlorid versetzt, wobei in kurzer Zeit das Chloroaurat in derben, braunen Krystallen ausfällt. Zur Analyse wird aus verd. Salzsäure unter Zusatz von Goldchlorid

umkrystallisiert. Die Krystalle werden im Vakuum bei 80° über P₂O₅ getrocknet. Ausbeute ca. 1.2 g.

6.433 mg Sbst.: 6.485 mg CO₂, 1.44 mg H₂O, 2.251 mg Au. — 7.95 mg Sbst.: 0.328 mg N (12°, 774 mm).

C₁₃H₁₂O₂N₂, HAuCl₄ (568.1). Ber. C 27.47, H 2.31, Au 34.71.
Gef. „ 27.49, „ 2.50, „ 34.99.

Die Substanz bildet gelbbraune Krystalle vom Schmp. 179° (unkorr.), wo Zersetzung erfolgt. Sie ist mäßig löslich in Alkohol, fast unlöslich in salzsäure-haltigem Wasser.

Chloroplatinat: Das Chloraurat wird in Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das vom Schwefelwasserstoff befreite Filtrat wird mit einer 30-proz. Platinchlorid-Lösung versetzt, wobei das Chloroplatinat in Krystallen ausfällt. Es wird bei 100° im Vakuum über P₂O₅ getrocknet.

5.51 mg Sbst.: 7.30 mg CO₂, 1.64 mg H₂O, 1.232 mg Pt. — 5.570 mg Sbst.: 0.285 ccm N (18°, 767 mm).

(C₁₃H₁₂O₂N₂)₂, H₂PtCl₆ (866.3). Ber. C 36.03, H 3.03, Pt 22.53.
Gef. „ 36.13, „ 3.33 „ 22.36.

Das Chloroplatinat bildet gelbe Krystalle, die sich bei ca. 240° unter Schwarzfärbung und Aufschäumen zersetzen, nachdem schon vorher Dunkelfärbung erfolgt ist. Es ist unlöslich in Alkohol und sehr schwer löslich in Wasser.

Freies N, N'-Äthylen-tryptophan: Das Chloraurat wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das gelb gefärbte Filtrat im Vakuum-Exsiccator eingengt. Dabei scheiden sich hellgelbe Krystalle ab. Sie enthalten Krystallwasser, das erst im Hochvakuum bei 110° entweicht.

4.582 mg Sbst. (wie oben getrocknet): 11.52 mg CO₂, 2.23 mg H₂O. — 5.182 mg Sbst. (wie oben getrocknet): 12.94 mg CO₂, 2.45 mg H₂O.

C₁₃H₁₂O₂N₂ (228.2). Ber. C 68.39, H 5.30. Gef. C 68.57, 68.10, H 5.44, 5.29.

Die Substanz bildet haarfeine, gelbe Nadelchen, die nach dem Trocknen bei 202° (unkorr.) schmelzen. Sie lösen sich ziemlich schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser; sie sind schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Die wäßrige Lösung rötet blaues Lackmuspapier. Die Substanz löst sich dementsprechend auch leicht in Natronlauge, wobei die Gelbfärbung merklich abbläßt; sie löst sich aber nicht mit Soda²⁾. Die wäßrige Lösung (70 mg in 3 ccm Wasser) zeigt keine optische Aktivität.

Ein Silbersalz kann folgendermaßen bereitet werden: ca 50 mg der Substanz werden in etwa 5 ccm heißem Wasser gelöst, zu der Lösung werden 2 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge und ein kleines Tröpfchen Ammoniak gegeben. Auf Zusatz von Silbernitrat-Lösung scheidet sich ein hellgelber, amorpher Niederschlag ab, der abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und bei 70° im Hochvakuum getrocknet wird. Die Analyse weist mit genügender Genauigkeit darauf hin, daß ein Atom Silber pro Molekül gebunden ist. Das Salz löst sich leicht in überschüssigem Ammoniak.

3.898 mg Sbst.: 6.32 mg CO₂, 1.16 mg H₂O, 1.144 mg Ag.

C₁₃H₁₁O₂N₂Ag (335.1). Ber. C 46.57, H 3.31, Ag 32.20.
Gef. „ 44.22, „ 3.33, „ 29.34.

Das Säure-amid wird wie folgt dargestellt: Etwa 50 mg Äthylen-tryptophan werden mit ca. 5 ccm frisch destilliertem Thionylchlorid im Reagenzglas auf etwa 50° erwärmt, wobei die Substanz langsam in Lösung geht. Es

²⁾ Dies spricht nicht gegen die Anwesenheit einer Carboxylgruppe; Phenyl-alanin zeigt beispielsweise das gleiche Verhalten.

wird im Vakuum eingedampft, der sirupöse Rückstand wird unter Kühlung mit reinem 10-proz. Ammoniak übergossen, wobei lebhaftere Reaktion erfolgt. Die in Wasser schwer lösliche Verbindung wird abgesaugt und bei 80° im Vakuum getrocknet.

2.292 mg Subst.: 0.350 ccm N (11°, 772 mm).

$C_{12}H_{11}N_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (227.1) Ber. N 18.51. Gef. N 18.64.

Die Verbindung sintert bei ca. 180° zu einer dunklen Masse zusammen; sie löst sich leicht in Alkohol.

Der Methyl-ester des Äthenyl-tryptophans bildet sich beim Stehen der feingepulverten Substanz mit einer ätherischen Diazo-methan-Lösung. Der Ester ist in Äther löslich; er krystallisiert nicht, gibt auch keine krystallisierten Salze mit Gold- und Platinchlorwasserstoffsäure.

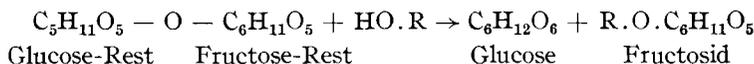
Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für Mittel, die zur Durchführung der Arbeit benötigt wurden.

230. Endre Berner: Über die Alkohololyse des Rohrzuckers (I. Mitteil.).

[Aus d. Institut für Organ. Chemie, Norges Tekniske Høiskole, Trondheim.]
(Eingegangen am 1. Juli 1933.)

Während der letzten Zeit habe ich in einigen Abhandlungen gezeigt, daß der durch Erhitzen von Polysacchariden mit Alkoholen eintretende Abbau in einer Alkohololyse besteht. Bisher sind die Ergebnisse nur für Lichenin¹⁾ und Inulin²⁾ erschienen; die Untersuchungen über Stärke und Glykogen werden demnächst veröffentlicht. Die Alkohololyse verläuft beim Inulin besonders leicht, was sicherlich mit der Natur des Inulins als Derivat der labilen Fructo-furanose (γ -Fructose) in Zusammenhang steht.

Um die Alkohololyse näher studieren zu können, wurde der Rohrzucker als Modell-Substanz gewählt. In diesem Kohlenhydrat sind zwei glykosidische Bindungen enthalten, die eine zwischen dem Glucose-Rest und dem Sauerstoffatom und die andere zwischen dem in der Furanose-Form vorliegenden Fructose-Rest und dem Sauerstoffatom. Ich nehme nun an, daß die letztere Bindung wegen ihrer Anknüpfung an die reaktive Fructose-Form lockerer ist als diejenige zwischen Glucose-Rest und Sauerstoffatom, und daß sie aus diesem Grunde bei der Alkohololyse angegriffen wird. Da das extra-radikale Wasserstoffatom des Alkohols nur an das Sauerstoffatom gebunden werden kann, muß unter der obigen Voraussetzung der Alkohol-Rest an den Fructose-Rest angelagert werden. Es würden also bei der Alkohololyse des Rohrzuckers freie Glucose und Fructosid entstehen, entsprechend folgendem Schema:



¹⁾ A. 500, 52 [1932].

²⁾ Det Kongelige Norske Videnskabers Selskab, Forhandlingar, Bd. V, Nr. 43 [1932] und A. (im Druck), Juli-August 1933.