

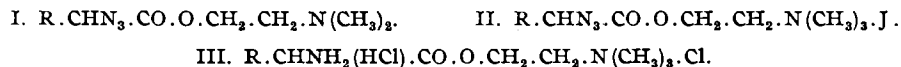
#### 54. Karl Freudenberg und Rudolf Keller: Synthese von Aminosäure-estern des Cholins.

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

(Eingegangen am 22. Dezember 1937.)

Bekanntlich zeigen das Hypophysenhinterlappen-Hormon Oxytocin und das Acetyl-cholin eine uteruskontrahierende Wirkung, während die übrigen pharmakologischen Eigenschaften der beiden Substanzen sehr verschieden sind. Vor einiger Zeit wurde gefunden<sup>1)</sup>, daß in hochwirksamen Oxytocin-Präparaten einige Procente gebundenes Cholin vorhanden sind, und daß daher das Cholin möglicherweise ein Bestandteil des Hormons ist. Da das Oxytocin andererseits Aminosäuren enthält, ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß es der Cholinester eines Peptids ist. Von ähnlichen Gedankengängen ist höchstwahrscheinlich H. W. Dudley<sup>2)</sup> ausgegangen, als er den Versuch machte, Aminosäure-ester des Cholins herzustellen. Über das Glycyl-cholin ist er jedoch nicht hinausgekommen. Er hat es hergestellt durch Verschmelzen des Cholinchlorids mit dem Glykokoll-hydrochlorid.

Vor einiger Zeit wurde gezeigt<sup>3)</sup>, daß empfindliche Derivate der Aminosäuren bereit werden können, wenn man die entsprechenden Azidoverbindungen katalytisch hydriert. Dieses Verfahren hat sich auch bei der Synthese von Aminosäure-Cholinestern bewährt. Azido-fettsäure-chlorid wird in ätherischer Lösung mit 2 Mol. Dimethylamino-äthanol umgesetzt. Der zunächst gebildete Azido-fettsäure-ester I bleibt in Lösung neben einem kleinen Überschuß an Dimethyl-amino-äthanol; der entstandene Chlorwasserstoff fällt vollständig als Hydrochlorid des Dimethylamino-äthanol aus. Die beiden in Lösung gebliebenen Basen werden durch Abdestillieren des Dimethylamino-äthanol getrennt. Die zurückbleibende Esterbase wird im Hochvakuum destilliert und mit Jodmethyl in das quartäre Ammoniumsalz II übergeführt. Mit Chlorsilber wird das Jod gegen Chlor ausgetauscht; das entstandene Azido-acyl-cholinchlorid wird in verd. Salzsäure mit Palladium-Mohr zu dem Salz des gesuchten Aminosäure-cholinesters III hydriert<sup>4)</sup>. Die entstandenen Dichloride werden als Platin- oder Goldsalze gekennzeichnet.



Auf diese Weise wurden hergestellt die Cholinester des Glykokolls, *d*, *l*-Alanins, *d*, *l*-Leucins und *d*, *l*-Valins. Das Glycinderivat erwies sich als identisch mit dem Dudleys. Versuche, diese Synthese auch auf Derivate von Dipeptiden auszudehnen, sind vorläufig gescheitert an der Empfindlichkeit der Chloride des Azidoacetyl-glycins und Azido-acetyl-alanins. Durch geeignete Variation der Versuche und Verwendung der Säure-azide an Stelle der Chloride würden sich vermutlich derartige Cholinderivate herstellen lassen.

1) K. Freudenberg u. H. Biller, Naturwiss. **24**, 523 [1936].

2) Journ. chem. Soc. London **119**, 1256 [1921].

3) K. Freudenberg, H. Eichel u. F. Leutert, B. **65**, 1183 [1932]. Gleichzeitig haben A. Bertho u. J. Maier, A. **495**, 113 [1932], ähnliche Versuche beschrieben.

4) Die Aufspaltung der Azidogruppe durch Wasserstoff erfolgt mit ungleich größerer Geschwindigkeit als die von H. Emde u. H. Kull, Arch. Pharmaz. **274**, 173 [1936], beschriebene Abspaltung der quartären Ammoniumgruppe.

Die synthetisierten Aminosäure-ester des Cholins haben weder die Wirkung des Oxytocins noch die des Acetyl-cholins. Die Prüfung wurde in den Laboratorien der I.-G. Farbenindustrie, Werk Höchst, ausgeführt. Das Werk teilt darüber mit:

„Keines der Präparate zeigt eine gegenüber dem unveresterten Cholin stärker übertreffende periphere vaguserregende Wirkung; sie sind in dieser Beziehung etwa 100-mal schwächer als Acetylcholin. Weder am isolierten Darm des Meerschweinchens noch am isolierten Herzen zeigt sich die für periphere vaguserregende Stoffe charakteristische Wirkung. Der Tonus des isolierten Darmes wird erst bei Konzentrationen über 1:20000 merklich gesteigert, während Acetylcholin diese Wirkung bereits bei Verdünnungen von 1:50 Millionen anzeigt. Am isolierten Herzen fehlt die dem Acetylcholin außerordentlich charakteristische, pulsverlangsamende und kontraktionsvermindernde Wirkung in Konzentrationen bis 1:50000.“

Dagegen haben die Azido-ester eine deutliche, allerdings sehr kurz dauernde nicotinähnliche Wirkung, begleitet von einer starken zentralen Vaguserregung. Am stärksten ist in dieser Beziehung das  $\alpha$ -Azidopropionyl-cholinjodid wirksam mit einer Schwellendosis von etwa  $\frac{1}{100}$  mg pro kg, während die anderen 3 Azido-Ester ungefähr 6—10-mal weniger wirksam sind. Die nicotinähnliche Wirkung besteht in einer blutdrucksteigernden Wirkung zum Unterschied von der für Acetylcholin charakteristischen starken Blutdrucksenkung infolge peripherer Gefäßerweiterung. Diese nicotinähnliche Wirkung, die dem Acetylcholin ebenfalls zukommt, hier aber durch die starke periphere vaguserregende Wirkung verdeckt wird, kommt, wie die Versuche von R. Hunt und R. R. Renshaw<sup>5)</sup> zeigen, einer großen Reihe von Cholin-Derivaten zu; für die Azido-Ester kommt noch eine starke Vaguserregung zentralen Ursprungs hinzu. Der zentrale Ursprung dieser Wirkung ergibt sich daraus, daß die Vagus-Wirkung, wie oben gesagt, an isolierten Organen nur in geringem Maße vorhanden ist, und daß sie am ganzen Tier bei Decapitierung oder Vagus-Durchschneidung ausbleibt. Der Amino-Ester zeigt diese Wirkung nicht.“

### Beschreibung der Versuche.

#### Alaninderivate.

$\alpha$ -Azido-propionsäure-dimethylamino-äthano-lester: 5.0 g  $\alpha$ -Azido-propionylchlorid<sup>6)</sup> werden in 50 ccm absol. Äther gelöst und unter guter Eiskühlung langsam zu 7.6 g (2.2 Mol.) Dimethylamino-äthanol in 50 ccm absol. Äther getropft. Nach 1 Stde. wird die Ätherlösung zentrifugiert und die klare Lösung im Vak. bei 15° eingedampft. Es bleibt ein leicht bewegliches Öl zurück, das im Hochvakuum destilliert wird. Sdp.<sub>0.15</sub> 55—56°. Ausb. 6.7 g (96% d. Th.), ber. auf das Säurechlorid.

1.070 mg Sbst.: 0.277 ccm N<sub>2</sub> (19°, 758 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (186.14). Ber. N 30.19. Gef. N 30.18.

$\alpha$ -Azido-propionyl-cholin-jodid: Das obige Esteramin wird in Äther gelöst und mit dem doppelten der ber. Menge Jodmethyl versetzt. Das Jodid scheidet sich krystallinisch ab. Es wird in wenig Aceton gelöst und mit Essigester erneut krystallinisch gefällt. Farblose kugelförmige Aggregate. Schmp. 69°. Es färbt sich am Licht.

0.1521 g Sbst.: 0.1085 g AgJ.

C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>J (328.09). Ber. J 38.68. Gef. J 38.56.

<sup>5)</sup> Journ. Pharmacol. exp. Therapeut. **35**, 99 [1929].

<sup>6)</sup> K. Freudenberg, W. Kuhn u. J. Bumann, B. **63**, 2384 [1930]. Die Drehung des aktiven Chlorids wurde damals zu +49.9° angegeben (Hg gelb). Seither hat Hr. M. Meister gefunden, daß die Drehung +55° beträgt.

Chlorid: Das Jodid wird in Aceton-Methanol (1:1) in Gegenwart einer Spur Chlorwasserstoff mit trockenem Silberchlorid behandelt. Das Filtrat wird bei 25° und Unterdruck eingedampft. Der zähe Sirup kristallisiert nach langem Stehenlassen im Exsiccator. Lange Nadeln, die stark hygroskopisch sind.

Das Platindoppelsalz kristallisiert aus wenig Wasser durch Zugabe von Alkohol in hellgelben Nadeln. Es läßt sich aus Wasser mit Alkohol umkristallisieren und zersetzt sich bei 180°.

8.330 mg, 5.130 mg Sbst.: 2.000 mg, 1.230 mg Pt.

$C_{16}H_{34}O_4N_4Cl_6Pt$  (811.83). Ber. Pt 24.04. Gef. Pt 24.01, 23.97.

Das Golddoppelsalz wird unmittelbar bei der Zusammengabe der wäßrigen Lösungen in gelben Blättchen gefällt und kann aus warmem Wasser umkristallisiert werden. Zers.-Pkt. 132°.

6.570 mg Sbst.: 2.400 mg Au.

$C_8H_{17}O_2N_4Cl_4Au$  (540.19). Ber. Au 36.50. Gef. Au 36.53.

*d, l*-Alanyl-cholinchlorid-hydrochlorid: Das sirupöse  $\alpha$ -Azido-propionyl-cholinchlorid wird in Wasser gelöst, mit der ber. Menge Salzsäure versetzt und mit Palladium-Mohr hydriert. Nach dem Eindampfen im Vak. bei 25° erhält man einen zähen Sirup, der nach einigen Tagen eine hellgrüne Farbe annimmt und nach langem Stehenlassen im Exsiccator fest wird. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, unlöslich in Aceton, Chloroform, Essigester.

Platindoppelsalz: Goldgelber Niederschlag aus Wasser und Alkohol, der sich aus Wasser umkristallisieren läßt und dann in dünnen prismatischen Platten erscheint. Zers.-Pkt. 237—239°. Das Platinsalz enthält 1 Mol. Krystallwasser, das beim Trocknen im Vak. bei 180° entweicht.

0.0138 g Sbst.: 2 Stdn. 180° 0.0004 g  $H_2O$ . — 4.380 mg Sbst.: 1.520 mg  $H_2O$ , 2.560 mg  $CO_2$ . — 6.710 mg Sbst.: 2.180 mg Pt. — 6.69 mg Sbst.: 0.135 ccm Amino-N nach van Slyke (18°, 757.5 mm).

$C_8H_{20}O_2N_2Cl_4Pt + H_2O$  (602.15). Ber.  $H_2O$  2.98, C 15.9, H 3.68, Pt 32.42,  $N(NH_2)$  23.25. Gef. „ 2.90, „ 15.9, „ 3.88, „ 32.49, „ 23.25.

Golddoppelsalz: Eine Probe des Cholinesters wird in Wasser gelöst und mit einer wäßrigen Lösung von  $AuCl_3$  versetzt.

5.160 mg Sbst.: 2.370 mg Au.

$C_8H_{20}O_2N_2Cl_8Au_2$  (854.22). Ber. Au 46.1. Gef. Au 45.9.

### Glycinderivate.

Der entsprechend bereitete Azido-essigsäure-ester des Dimethylamino-äthanol's siedet bei 67°/0.3 mm.

Azido-acetyl-cholin-jodid: Lange prismatische Nadeln aus Aceton. Schmp. 115°.

0.1344 g Sbst.: 0.0998 g AgJ.

$C_7H_9O_2N_4J$  (314.07). Ber. J 40.4. Gef. J 40.1.

Das zugehörige Chlorid bildet ein Platinsalz, das aus warmem Wasser in schönen prismatischen Nadeln erscheint. Zers.-Pkt. 178°.

4.490 mg Sbst.: 1.125 mg Pt.

$C_{14}H_{30}O_4N_6Cl_6Pt$  (782.27). Ber. Pt 24.93. Gef. Pt 25.05.

Hydrochlorid des Glycyl-cholinchlorids: Aus der Azidoverbindung durch Hydrierung. Sirup. Das Platinsalz zersetzt sich, wie Dudley

angibt, bei 240°. Es enthält 1 Mol. Krystallwasser, das es bei 120° im Hochvakuum in 2 Stdn. verliert.

0.0216 g Sbst.: 0.0006 g Trockenverlust.

Ber. H<sub>2</sub>O 3.1. Gef. H<sub>2</sub>O 2.8.

5.180 mg Sbst. (wasserfrei): 1.770 mg Pt.

C<sub>7</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>Pt (570.12). Ber. Pt 34.24. Gef. Pt 34.17.

#### Leucinderivate.

$\alpha$ -Azido-isocaprone-äthylester: 62 g  $\alpha$ -Brom-isocaprone-äthylester werden mit 22 g (20% Überschuß) Natriumazid in 100 ccm Wasser und soviel Alkohol, bis klare Lösung eingetreten ist, unter Rückfluß auf dem Wasserbade 30 Stdn. erhitzt. Dann wird der Alkohol im Vak. bei 30° abgedampft, wobei sich der Ester über der wäßrigen Lösung ausscheidet. Er wird mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über Calciumchlorid wird der Äther abgedampft und der Ester im Vak. destilliert. Sdp.<sub>11</sub> 90°. Ausb. 42 g (82% d. Th.). Der Ester ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit mit angenehmem, bonbonartigem Geruch.

3.690, 3.010 mg Sbst.: 0.720 ccm N<sub>2</sub> (22°, 754 mm), 0.605 ccm N<sub>2</sub> (22°, 753 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> (185.14). Ber. N 22.70. Gef. N 22.40, 23.04.

$\alpha$ -Azido-isocaprone: 20.0 g Ester werden mit 6.0 g (= 1 Mol.) KCH in 30 ccm Wasser (= 20-proz. Lösung) versetzt und zunächst unter Eiskühlung, dann 5 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Darauf wird mit Äther ausgeschüttelt, um unverseiften Ester und den entstandenen Alkohol zu entfernen. Nun wird die klare Lösung mit der ber. Menge verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert und mit etwas Wasser verdünnt. Die Azido-isocaprone-äthylester scheidet sich sofort als Öl über der wäßrigen Schicht ab und wird abgetrennt. Die wäßrige Lösung wird mit Äther ausgeschüttelt, die Ätherlösung mit der zuerst erhaltenen Säure vereinigt und über Nacht mit Calciumchlorid getrocknet. Der Ätherrückstand wird im Hochvakuum destilliert. Sdp.<sub>0.33</sub> 87°. Ausb. 15 g (89% d. Th.).

3.450 mg Sbst.: 0.787 ccm N<sub>2</sub> (22°, 761 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> (157.10). Ber. N 26.75. Gef. N 26.43.

$\alpha$ -Azido-isocapronechlorid: 4.5 g  $\alpha$ -Azido-isocaprone-äthylester werden mit einem Überschuß von frisch destilliertem Thionylchlorid unter Rückfluß auf dem Wasserbade gekocht. Nach 1/4 Stde. wird das überschüss. Thionylchlorid im Vak. bei 30° abgedampft, und das Säurechlorid unter Feuchtigkeitsausschluß im Vak. destilliert. Leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit. Sdp.<sub>11</sub> 72°. Ausb. 4.1 g (82% d. Th.).

$\alpha$ -Azido-isocaprone-dimethylamino-äthanol: 4.1 g  $\alpha$ -Azido-isocaprone-äthylester werden in 50 ccm absol. Äther gelöst und unter guter Eiskühlung zu 4.6 g (2.2 Mol.) Dimethylamino-äthanol in 50 ccm absol. Äther zugetropft. Nach 2 Stdn. wird zentrifugiert und der Äther im Vak. bei 10° abgedampft, darauf der Ester im Hochvak. destilliert. Sdp.<sub>0.35</sub> 80°. Ausb. 4.9 g (92% d. Th.) leicht bewegliche, basische Flüssigkeit.

$\alpha$ -Azido-isocaprone-cholin-jodid: 4.9 g Azido-ester werden in 100 ccm Äther mit 5.1 g Jodmethyl versetzt. Nachdem die Mischung über Nacht gestanden hat, wird zentrifugiert und gut mit Äther gewaschen.

Ausbeute fast quantitativ. Schmp. 105.5°. Das Jodid läßt sich aus Essigester umkrystallisieren und erscheint in sehr kleinen, perlmutterglänzenden Blättchen, die nicht hygroskopisch sind.

0.1508 g Sbst.: 0.0955 g AgJ.

$C_{11}H_{23}O_2N_4J$  (370.14). Ber. J 34.29. Gef. J 34.23.

Chlorid: Das Jodid wird, wie oben beschrieben, in das Chlorid übergeführt und die filtrierte Lösung im Vak. bei 20° eingedampft. Es bleibt ein zähes Öl zurück.

Platinsalz: Aus wäßriger Lösung entsteht mit  $H_2PtCl_6$  und Alkohol ein Niederschlag, der sich aus viel Wasser umkrystallisieren läßt. Zers.-Pkt. 189°.

4.850, 9.330 mg Sbst.: 1.050, 2.050 mg Pt.

$C_{22}H_{46}O_4N_8Cl_6Pt$  (894.39). Ber. Pt 21.85. Gef. Pt 21.65, 21.97.

Goldsalz: Aus wäßriger Lösung des Cholinester-chlorids entsteht mit  $AuCl_3$  ein gelber, krystalliner Niederschlag, der sich entweder aus viel Wasser, woraus er in dünnen Blättchen erscheint, oder aus Alkohol umkrystallisieren läßt, wobei er sich in rhomboedrischen Blättchen abscheidet. Schmp. 102°.

5.320 mg Sbst.: 1.800 mg Au.

$C_{11}H_{23}O_2N_4Cl, AuCl_3$  (582.23). Ber. Au 33.87. Gef. Au 33.83.

*d, l*-Leucyl-cholinchlorid-hydrochlorid: Das  $\alpha$ -Azidoester-chlorid wird in Wasser gelöst und mit der ber. Menge Salzsäure versetzt, dann mit Palladium-Mohr hydriert. Nach 2 Stdn. wird die Lösung filtriert und im Vak. bei 25° eingedampft. Es bleibt ein zäher Sirup zurück, der bald grüne Farbe annimmt und nach monatelangem Aufbewahren im Exsiccator über Calciumchlorid krystallisiert. Doch zerfließen die Krystalle an der Luft sehr rasch.

Platinsalz: Aus wäßriger Lösung nach dem Zusatz von  $H_2PtCl_6$  und Alkohol ein goldgelber, krystalliner Niederschlag, der aus Wasser umkrystallisiert wird. Zers.-Pkt. 203°.

4.940 mg Sbst.: 1.550 mg Pt.

$C_{11}H_{26}O_2N_2Cl_6Pt$  (626.19). Ber. Pt 31.2. Gef. Pt 31.3.

Goldsalz: Das Cholinesterchlorid-hydrochlorid bildet aus Wasser mit Goldchlorid sofort einen Niederschlag, der sich durch Erwärmen umkrystallisieren läßt.

7.685 mg Sbst.: 3.375 mg Au.

$C_{11}H_{26}O_2N_2Cl_2, 2AuCl_3$  (896.27). Ber. Au 44.00. Gef. Au 43.92.

### Valinderivate.

$\alpha$ -Azido-isovaleriansäurechlorid: 10 g  $\alpha$ -Azido-isovaleriansäure<sup>7)</sup> werden mit einem großen Überschuß Thionylchlorid  $1\frac{1}{4}$  Stdn. auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht. Dann wird der Überschuß des Thionylchlorids im Vak. abgedampft und das Säurechlorid destilliert. Sdp.<sub>16</sub> 64°. Ausb. 10 g (89% d. Th.).

$\alpha$ -Azido-isovaleriansäure-dimethylamino-äthanol-ester wird nach dem oben beschriebenen Verfahren dargestellt und siedet im Vak. bei 122°/12 mm.

$\alpha$ -Azido-isovaleriansäure-cholinester-jodid: Der Dimethylamino-äthano-lester wird in Äther mit Jodmethyl versetzt, das entstandene Jodid zentrifugiert und mit Äther gewaschen. Ausbeute quantitativ.

<sup>7)</sup> M. O. Forster u. R. Müller, Journ. chem. Soc. London **95**, 198 [1909].

Schmp. 111°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform und Alkohol, schwer löslich in Essigester, unlöslich in Äther, Petroläther und Hexan. Das Jodid läßt sich aus viel Essigester umkrystallisieren und erscheint daraus in feinsten perlmutterartigen Blättchen.

0.2097 g Sbst.: 0.1378 g AgJ.

$C_{10}H_{21}O_2N_4J$  (356.12). Ber. J 35.64. Gef. J 35.52.

Chlorid: Wird wie oben durch Behandlung des Jodids mit Silberchlorid als zähes Öl gewonnen.

Platinsalz: Gelber, krystalliner Niederschlag, der aus warmem Wasser dünne goldorange Blättchen bildet. Zers.-Pkt. 183—184°.

6.900 mg Sbst.: 1.560 mg Pt.

$C_{20}H_{42}O_4N_4Cl_6Pt$  (866.36). Ber. Pt 22.55. Gef. Pt 22.61.

*d, l*-Valyl-cholinchlorid-hydrochlorid: Wird durch Hydrierung aus dem Azido-chlorid als zähes Öl gewonnen, das nach monatelangem Stehenlassen im Exsiccator über Calciumchlorid krystallisiert. Die Krystalle zerfließen sehr schnell an der Luft.

Das Platinsalz fällt aus wäßriger Lösung nach Zusatz von  $H_2PtCl_6$  und Alkohol als goldgelbes, krystallines Pulver. Zers.-Pkt. 205—208°. Das Platinsalz enthält 1 Mol. Krystallwasser.

9.750 mg Sbst.: 3.030 mg Pt.

$C_{10}H_{24}O_2N_2Cl_2, PtCl_4 + H_2O$  (630.19). Ber. Pt 30.98. Gef. Pt 31.08.

Goldsalz: Aus wäßriger Lösung fällt mit Goldchlorid ein gelber, krystalliner Niederschlag von scharf ausgebildeten schiefen Pyramiden. Zers.-Pkt. 217—218°.

6.575 mg Sbst.: 2.925 mg Au.

$C_{10}H_{24}O_2N_2Cl_2, 2AuCl_3$  (882.25). Ber. Au 44.70. Gef. Au 44.49.

Azido-acetyl-*d, l*-alanin: 5 g *d, l*-Alanin werden in 56.25 ccm *n*-NaOH (1 Mol.) gelöst und unter guter Kühlung und kräftigem Schütteln abwechselungsweise mit dem Säurechlorid aus 6.5 g Azido-essigsäure und 64.5 ccm *n*-NaOH versetzt. Nachdem das Säurechlorid gelöst ist, wird mit verd. Salzsäure angesäuert und im Vak. bei 30° eingedampft. Der Rückstand wird einigemal mit Aceton ausgekocht. Nach dem Verdampfen des Acetons erhält man einen öligen Rückstand, der durch Reiben bald krystallisiert. Aus Trichloräthylen unkrystallisiert, erscheint das Azido-acetyl-*d, l*-alanin in langen feinen Nadeln. Schmp. 101°.

2.510 mg Sbst.: 0.724 ccm  $N_2$  (22°, 738 mm).

$C_8H_8O_3N_4$  (172.09). Ber. N 32.57. Gef. N 32.41.

Die Reindarstellung des Azido-acetyl-*d, l*-alanin-chlorids gelingt nicht, da es sich schon bei 30° explosionsartig zersetzt.

Die folgende Verbindung verhält sich bei der Chlorierung ebenso.

Azido-acetyl-glycin wurde wie die Alanin-Verbindung hergestellt. Es ist ein Öl, das nicht destilliert werden konnte. Bei der Hydrierung in verd. Salzsäure entstand Glycyl-glycin-hydrochlorid.