

4.24. Es wäre möglich, dass die unter 4.22 diskutierten Beobachtungen hinsichtlich Reproduzierbarkeit durch einen Sauerstoffeffekt verursacht sind. Azulen hält Sauerstoff hartnäckig fest und es kann sein, dass auch bei Vakua von $< 10^{-2}$ Torr noch genügend Sauerstoff in Azulen verschiedener Provenienz zurückbleibt, um die Reproduzierbarkeit zu stören.

Wir danken der Direktion des KONINKLIJKE/SHELL-Laboratoriums Amsterdam für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchung. Ferner danken wir Herrn Prof. Dr. Pl. A. PLATTNER, F. HOFFMANN-LA ROCHE AG., für die finanzielle Unterstützung der experimentellen Arbeiten.

SUMMARY

The kinetics of exchange of protons in 1- and 3-positions of the azulene molecule with heavy water in the gaseous phase at 140°C has been investigated. In the presence of large excess of heavy water the kinetics follows a simple two stage, first order reaction scheme, for which the rate constants have been measured. The hitherto unknown azulene- d_1 isotope has been observed spectroscopically and shown to be involved in the reaction as an intermediate $d_0 \rightarrow d_1 \rightarrow d_2$, with kinetically approximatively equivalent 1- and 3-positions.

A weak wall effect and a pronounced oxygen effect has been observed. The oxygen effect consists in inhibiting the reaction in the same way as many well known radical reactions are inhibited by O_2 , NO , etc.

Besides the establishment of a kinetic model, no effort has been made to suggest any reaction mechanism.

Laboratorium für physikalische
Chemie der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich

81. Über Pyromellitsäure- und Cumidinsäure-Derivate IV. Teil¹⁾

von H. Hopff und B. K. Manukian

(22. II. 61)

Vor kurzem²⁾ berichteten wir über die Bildung des blauen Dianilino-pyromellitsäure-di-phenylimids durch Kondensation von Anilin mit Dichlorpyromellitsäure (III) bzw. deren Tetramethylester (I) oder Dianhydrid (II). Neuerdings wurde festgestellt, dass auch Methylamin mit I, II und III eine blaue Verbindung zu bilden vermag.

Wird nämlich Dichlorpyromellitsäure-tetramethylester (I) mit Methylamin im Bombenrohr auf 180° erhitzt, so bildet sich eine blaue, schön kristallisierende Substanz vom Smp. $282\text{--}283^{\circ}$. Letztere lässt sich leicht an neutralem Aluminiumoxyd chromatographieren und unzersetzt im Hochvakuum sublimieren. Das in Dioxan aufgenommene Absorptionsspektrum im UV. und im Sichtbaren (Fig. 1, Kurve b) weist Absorptionsmaxima bei 309 und 600 $m\mu$ auf. Im IR.-Absorptionsspektrum (Fig. 2) sind neben der für die NH-Gruppe typischen Bande im $3\text{-}\mu$ -Gebiet besonders die zwei

¹⁾ III. Teil: H. HOPFF, A. MAGGI & B. K. MANUKIAN, *Helv.* 44, 367 (1961).

²⁾ H. HOPFF & B. K. MANUKIAN, *Helv.* 43, 1645 (1960).

Carbonylbanden bei $5,77 \mu$ und $5,92 \mu$ zu erwähnen. Die erhaltenen Verbrennungswerte und Absorptionsspektren sind mit der Formel $C_{14}H_{14}O_4N_4$ des 1,4-Di-methylamino-pyromellitsäure-di-methylimids (V) vereinbar. Um die Struktur V zu beweisen, wurde diese blaue Verbindung, wie bei früheren ähnlichen Arbeiten²⁾³⁾, nacheinander einer basischen und einer sauren Hydrolyse unterworfen. Es gelang uns so, die

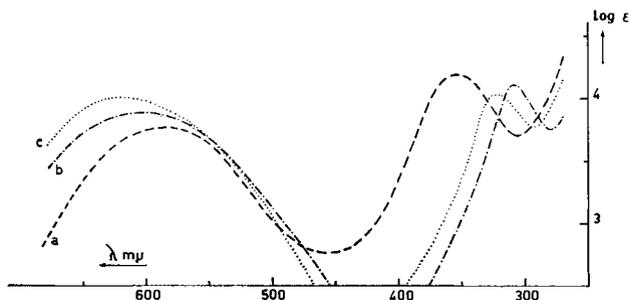


Fig. 1. UV.-Absorptionsspektren in Dioxan

- Dianilinopyromellitsäure-di-phenylimid²⁾.
- 1,4-Di-methylamino-pyromellitsäure-di-methylimid (V).
- 1,4-Di-methylamino-pyromellitsäure-di-phenylimid (IX).

noch unbekannte 1,4-Di-methylamino-pyromellitsäure (VI) zu erhalten. Die Säure VI lieferte mit Diazomethan den Tetramethylester VII, und durch Abspaltung von 2 Molekeln Wasser das Dianhydrid VIII. Durch Umsetzung von VIII mit wässriger Methylaminlösung⁴⁾ erhielten wir das 1,4-Di-methylamino-pyromellitsäure-di-methylimid (V), welches sich als identisch mit unserer blauen Verbindung V erwies (vgl. Fig. 2).

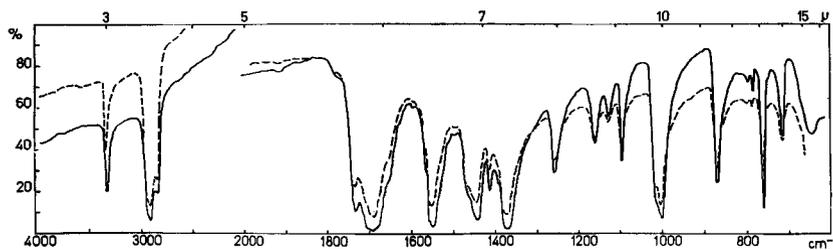


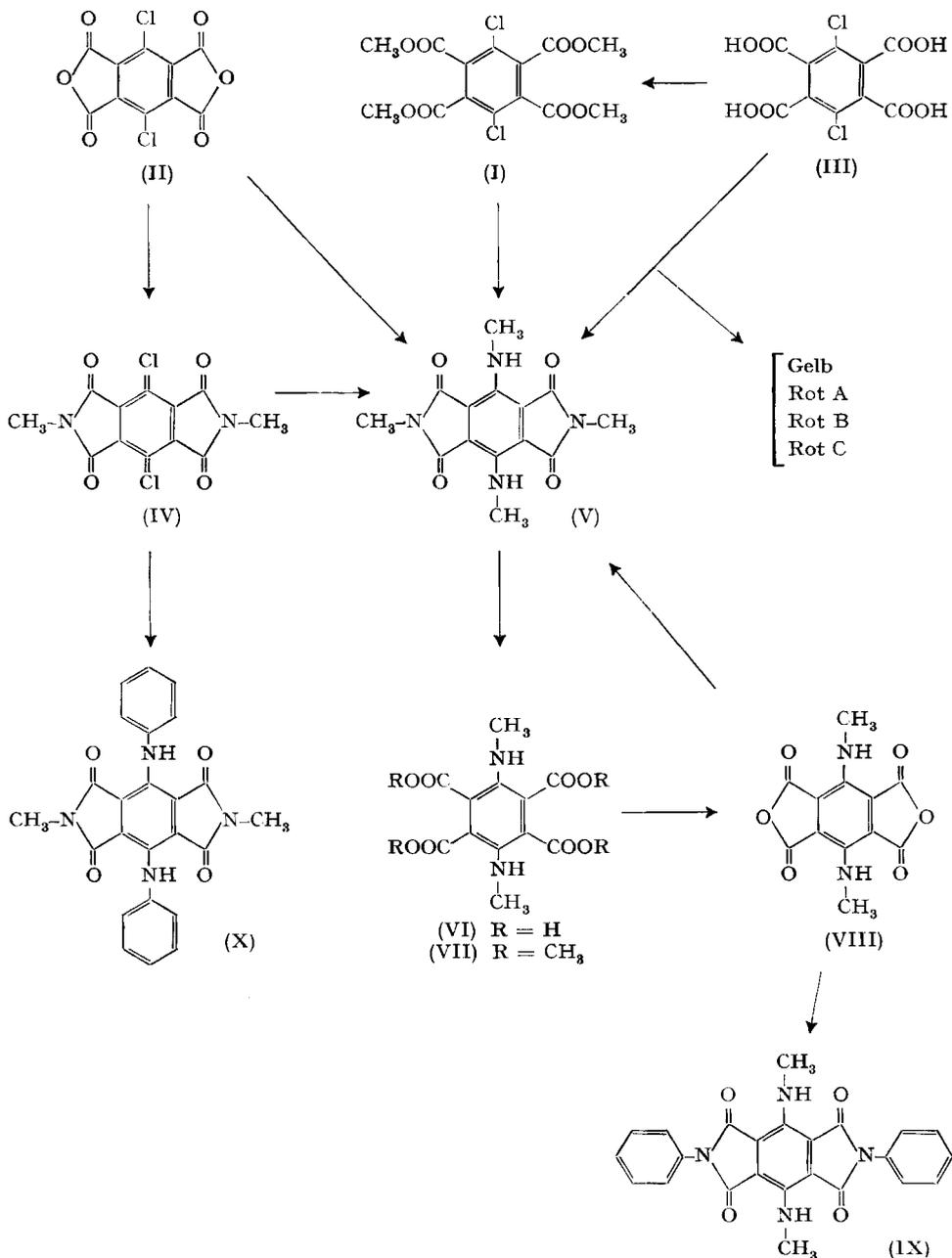
Fig. 2. IR.-Spektrum von 1,4-Di-methylamino-pyromellitsäure-dimethylimid (V)

- erhalten aus 1,4-Di-methylamino-pyromellitsäure-dianhydrid (VIII).
 - - - erhalten aus Dichlorpyromellitsäure (III).

Bei der Kondensation (auch bei längerem Erhitzen) von Methylamin mit Dichlorpyromellitsäure-dianhydrid (II) erreichte die Ausbeute an blauer Verbindung nur 65%; bei der Umsetzung mit Dichlorpyromellitsäure (III) ist sie noch geringer. Aus dem Reaktionsgemisch der Umsetzung mit III konnten dafür aber durch Chromatographie an neutralem Aluminiumoxyd in geringen Mengen noch 4 andere schön kristallisierende Verbindungen getrennt werden: eine gelbe, Chlor- und Stickstoff-hal-

³⁾ L. W. F. KAMPFSCHMIDT & J. P. WIBAUT, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 73, 451 (1954).

⁴⁾ H. MEYER & K. STEINER, Mh. Chem. 35, 402 (1914).



tige Verbindung (Gelb) mit Smp. 179–180°, sowie die Verbindungen Rot A, Rot B und Rot C, welche im Chromatogramm dicht hintereinander wandern und deren Absorptionsspektren im UV. und im sichtbaren Gebiet einen ähnlichen Kurvenverlauf aufweisen. Eine provisorische Mol.-Gew.-Bestimmung der Verbindung Rot B z. B. ergab

nach der thermoelektrischen Methode⁵⁾ oder nach der RÖNTGEN-Strahlen-Methode⁶⁾ einen Wert von ca. 300. Wegen der geringen Ausbeute wurden diese Verbindungen vorläufig von uns nicht näher untersucht.

Bei der Umsetzung von Dichlorpyromellitsäure-dianhydrid (II) mit kochender wässriger Methylaminlösung⁴⁾ erhielt man das gelb-orange Dichlorpyromellitsäure-di-methylimid (IV) mit einem Smp. von über 300°. Bei dieser milden Reaktion werden demnach die beiden Chloratome in 1- und in 4-Stellung von Methylamin nicht angegriffen. Erst bei 180° und Druck reagiert das letztere mit den beiden Chloratomen und liefert dann mit 79-proz. Ausbeute das 1,4-Di-methylamino-pyromellitsäure-di-methylimid (V).

Ferner erhielten wir durch Kondensation von Anilin mit IV bzw. VIII in guter Ausbeute zwei weitere blaue Verbindungen: 1,4-Di-anilino-pyromellitsäure-di-methylimid (X) und 1,4-Di-methylamino-pyromellitsäure-di-phenylimid (IX).

Experimenteller Teil⁷⁾

1. *1,4-Di-methylamino-pyromellitsäure-di-methylimid (V)*. – a) *Aus Dichlorpyromellitsäure-tetramethylester (I)*. 2 g I und 10 g Methylamin wurden in einem Bombenrohr mit am Ende verengtem Glaseinsatz innerhalb von 1½ Std. auf 178° erhitzt und dann 6 Std. bei dieser Temperatur belassen. Nach der Abkühlung wurde das Reaktionsprodukt mit Methanol herausgespült und abfiltriert. Der Rückstand wurde mehrmals mit Methanol gewaschen und getrocknet. Ausbeute an blau-kristallinem 1,4-Di-methylamino-pyromellitsäure-di-methylimid (V) 1,23 g (77,2%). Löslich in Chloroform, Methylenchlorid, Nitrobenzol, Pyridin; weniger gut löslich in Dioxan, Dimethylformamid, Benzol, Aceton, Essigester; unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Äther, Äthanol, Methanol, Petroläther, Cyclohexan. Zur Analyse wurde eine Probe 3mal aus Methylenchlorid um-

Chromatographische Trennung der Reaktionsprodukte aus III und Methylamin

Eluiermittel	Zone	Eindampfrückstand in mg	Umkristallisation aus	Smp. °C	Bemerkung
Benzol	Gelb	verworfen	—	—	—
Benzol	Gelb	79	Cyclohexan-Benzol	179–180	—
Benzol	Blau	107	Benzol-CH ₂ Cl ₂	282–284	Verbindung V
Benzol	Grau	verworfen	—	—	—
Benzol-CH ₂ Cl ₂	Gelb	verworfen	—	—	—
(4:1)					
„	Rot A	48	Benzol-CH ₂ Cl ₂	194–195	—
„	Rot B	232	„	215	Mol.-Gew. 306 ⁵⁾ ; 290 ⁶⁾
„	Rot C	130	„	213	—
CH ₂ Cl ₂	versch. gefärbte Zonen	verworfen	—	—	—
Äthylacetat					
Methanol					

⁵⁾ Wir danken Frl. D. WEGMANN für die thermoelektrische Molekulargewichts-Bestimmung.

⁶⁾ Prof. Dr. J. D. DUNITZ & Dr. H. MEZ vom Org.-chem. Laboratorium der ETH danken wir für die Molekulargewichts-Bestimmung mittels der RÖNTGEN-Strahlen-Methode.

⁷⁾ Die Smp. sind unkorrigiert. Alle Absorptionsspektren im UV. und im sichtbaren Gebiet wurden mit einem BECKMAN-Recording-Spectrophotometer (Model DK 1) aufgenommen, alle IR.-Absorptionsspektren mit einem PERKIN-ELMER-Double-Beam-Recording-Spectrophotometer (Model 21).

kristallisiert und 2mal bei 214° im Hochvakuum sublimiert. Smp. 282–283°. Absorptionsspektrum im UV. und im Sichtbaren (Dioxan): Fig. 1, Kurve b. IR.-Absorptionsspektrum (Nujol): Fig. 2. Analyse siehe unten.

b) *Aus Dichlorpyromellitsäure-dianhydrid (II)*. In einem 500 ml fassenden Drehaufoklaven (V4A-Stahl) mit Pyrex-Glaseinsatz wurden 6,5 g Dichlorpyromellitsäure-dianhydrid (II) und 30 g Methylamin innerhalb von 2 Std. auf 175° erhitzt und anschliessend 7 Std. auf 175–180° gehalten. Am Schluss war der Druck auf über 62 atü gestiegen. Nach der Abkühlung wurde das Umsetzungsprodukt wie im Fall 1a) aufgearbeitet. Ausbeute an V 4,47 g (65,3%). Eine Probe wurde 4mal aus Methylenechlorid umkristallisiert und 2mal bei 239° im Hochvakuum sublimiert. Smp. 281–282°. Analyse siehe unten.

c) *Aus Dichlorpyromellitsäure (III)*. 2,5 g III und 10 g Methylamin wurden, in einem Glasrohr eingeschmolzen, im Bombenrohr innerhalb von 2 Std. auf 175–180° erhitzt und 8 Std. bei dieser Temperatur belassen. Nach der Abkühlung wurde das Reaktionsprodukt samt Glasscherben⁸⁾ 3mal mit je 600 ml des Gemisches Benzol: Methylenechlorid: Äther (2:1:1) extrahiert, der Extrakt gewaschen, getrocknet und auf ca. 250 ml eingedampft. Nach der Abkühlung wurde diese Lösung sofort auf drei neutrale Aluminiumoxyd-Säulen (je 100 g Alox WOELM; Akt. III) gegeben und mit org. Lösungsmitteln zunehmender Polarität eluiert (vgl. Tabelle).

Der Rest des Reaktionsproduktes samt Glasscherben wurde nun mit Methylenechlorid erschöpfend extrahiert. Der getrocknete Auszug wurde eingedampft. Umkristallisation des Rückstandes aus Benzol-Methylenechlorid lieferte 355 mg 1,4-Di-methylamino-pyromellitsäure-dimethylimid (V) vom Smp. 280–281°. Analyse s. unten. Der Rest war im Methanol-Wasser löslich und wurde nicht weiter untersucht.

d) *Aus Dichlorpyromellitsäure-di-methylimid (IV)*. 1,3 g IV wurden mit 10 g Methylamin im Bombenrohr mit Glaseinsatz innerhalb von 2 Std. auf 170–180° erhitzt und dann 5½ Std. bei dieser Temperatur belassen. Aufarbeitung wie im Fall 1a). Ausbeute an Verbindung V 0,99 g (79%). Umkristallisation aus Methylenechlorid. Smp. 282°. Analyse s. unten.

e) *Aus 1,4-Di-methylamino-pyromellitsäure-dianhydrid (VIII)*. 300 mg VIII wurden mit 40 ml einer kalten Lösung von Methylamin-Wasser (1:1) versetzt und 4 Std. unter Rückfluss gekocht. Die erhaltene rot-orange Lösung wurde in einer Porzellanschale vorsichtig zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde 1 Std. bei 130–140° getrocknet; dann wurde die blaue Substanz mit Methylenechlorid herausgelöst, diese Lösung sofort auf drei neutrale Aluminiumoxyd-Säulen gegeben (je 100 g Alox WOELM, Akt. III, mit Benzol aufgezogen; Säulendimension $d = 3,5$ cm; $l = 9,5$ cm) und mit Methylenechlorid eluiert. Erhalten insgesamt 304 mg (92,6%) 1,4-Di-methylamino-pyromellitsäure-di-methylimid (V). Zur Analyse wurde eine chromatographierte Probe noch 3mal aus Methylenechlorid umkristallisiert und 3mal bei 205–210° im Hochvakuum sublimiert. Smp. 282°.

Analysen:

$C_{14}H_{14}O_4N_4$ (302,28)	Ber. C 55,62	H 4,67	N 18,54	%
nach 1a)	Gef. „ 55,77	„ 4,63	„ 18,54	%
1b)	„ „ 55,40; 55,68	„ 4,82; 4,82	„ 18,41; 18,38%	
1c)	„ „ 55,51	„ 4,60	„ 18,70	%
1d)	„ „ 55,44	„ 4,69	„ 18,69	%
1e)	„ „ 55,62	„ 4,77	„ 18,76	%

Die IR.-Absorptionsspektren der nach 1a), 1b), 1c), 1d) und 1e) erhaltenen Substanzen sind deckungsgleich.

2. *Dichlorpyromellitsäure-di-methylimid (IV)*. Eine kalte Lösung von 70 ml Wasser und 30 g Methylamin wurde mit 2 g Dichlorpyromellitsäure-dianhydrid (II) versetzt und 1½ Std. unter Rückfluss gekocht. Die erhaltene orange Lösung wurde in einer Porzellanschale vorsichtig zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde 2 Std. bei 120° und ½ Std. bei 140° getrocknet und anschliessend einmal im Hochvakuum bei 240° sublimiert. Ausbeute: 1,55 g (71%) oranges Dichlorpyromellitsäure-di-methylimid (IV). Mässig löslich in Pyridin, Nitrobenzol, Dimethylformamid; schwer löslich in Methylenechlorid, Chloroform, Aceton, Dioxan, Benzol; unlöslich in Äthanol, Methanol, Essigester, Äther, Schwefelkohlenstoff, Cyclohexan, Petroläther. Eine solche

⁸⁾ Der beim Aufheizen sich bildende Methylamin-Druck zertrümmert das Glasrohr.

Probe wurde 3mal bei 230–240° im Hochvakuum sublimiert. Smp. über 300°. IR.-Absorptionsspektrum (Nujol): Keine N–H-Banden, 1715, 1770 cm^{-1} .

$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_2$	Ber. C 46,06	H 1,93	N 8,95	Cl 22,65%
(313,09)	Gef. „ 46,04	„ 2,14	„ 9,07	„ 22,55%

3. *1,4-Di-methylamino-pyromellitsäure* (VI). 2 g reines, gut pulverisiertes 1,4-Di-methylamino-pyromellitsäure-di-methylimid (V) wurden mit 80 ml 3N Kalilauge 2 $\frac{1}{4}$ Std. unter Rückfluss gekocht. Anschliessend wurde die Lösung mit 30 ml konz. Salzsäure versetzt, ca. $\frac{1}{4}$ Std. erwärmt, dann wiederum alkalisch gemacht und weitere $\frac{1}{2}$ Std. gekocht, abgekühlt und filtriert. Der blau-kristalline Rückstand (57 mg) war unverseiftes Ausgangsmaterial V. Das alkalische Filtrat wurde nun in der Kälte unter stetem Rühren tropfenweise mit konz. Salzsäure versetzt (pH am Schluss ca. 2) und 48 Std. in der Kälte stehengelassen. Die ausgefallenen hellgelben Kristalle wurden abgenutscht, mit ganz wenig kaltem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet⁹⁾. Ausbeute: 534 mg (23,8% d. Th. bezogen auf verseiftes Diimid V). Eine Probe wurde 2mal aus 2N Salzsäure umkristallisiert, 2mal mit kaltem Wasser nachgewaschen und 13 Std. bei 20° über Phosphor-pentoxyd in evakuiertem Raum im Dunkeln getrocknet. Smp. ab 75–80° (Verfärbung).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{10)}$	(348,27)	Ber. C 41,38	H 4,63	N 8,04%	Gef. C 41,25	H 4,48	N 7,93%
--	----------	--------------	--------	---------	--------------	--------	---------

1,4-Di-methylamino-pyromellitsäure-tetramethylester (VII). Eine Probe 1,4-Di-methylamino-pyromellitsäure (VI) wurde in Methanol-Äther aufgelöst und mit ätherischem Diazomethan verestert. Nach dem Eindampfen wurde der Rückstand an einer kleinen Säule an neutralem Aluminiumoxyd (Akt. III) chromatographiert. Mit Benzol:Methylenchlorid (1:1) liess sich eine gelbe Zone eluieren. Der Abdampfückstand lieferte aus Methanol gelbe Kristalle vom Smp. 152–153°. UV.-Absorptionsspektrum (Feinsprit): Max. 290 $\text{m}\mu$ (log. $\epsilon = 3,85$), 407 (3,75). IR.-Absorptionsspektrum (Nujol): Banden bei 3390, 1725, 1710 cm^{-1} .

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_2$	Ber. C 52,17	H 5,47	N 7,61%
(368,33)	Gef. „ 52,19; 52,35	„ 5,54; 5,37	„ 7,69%

1,4-Di-methylamino-pyromellitsäure-dianhydrid (VIII). Eine Probe VI wurde 3 Std. auf 130° erhitzt. Das sich dabei bildende blaue Produkt wurde im Hochvakuum bei ca. 210° sublimiert. Zur Analyse wurde einmal aus Aceton umkristallisiert und 3mal bei 202–209° im Hochvakuum sublimiert. Smp. 295–298°. Absorptionsspektrum im UV. und im Sichtbaren (Dioxan): Max. 280 $\text{m}\mu$ (log $\epsilon = 4,00$), 332 (4,04), 625 (3,94). IR.-Absorptionsspektrum (Nujol): Banden bei 3340, 1810 (Schulter), 1795, 1775, 1730 cm^{-1} .

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_2$	(276,2)	Ber. C 52,18	H 2,92	N 10,14%	Gef. C 52,23	H 2,82	N 10,26%
---	---------	--------------	--------	----------	--------------	--------	----------

4. *1,4-Di-methylamino-pyromellitsäure-di-phenylimid* (IX). 200 mg 1,4-Di-methylamino-pyromellitsäure-dianhydrid (VIII) wurden mit 4 ml Anilin 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Das beim Abkühlen ausfallende blau-kristalline Produkt IX wurde abgenutscht, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 280 mg (90,5%). Eine Probe wurde 4mal aus Methylenchlorid umkristallisiert und 2mal bei 252–256° im Hochvakuum sublimiert. Smp. 294–295° (sintert ab 290°). Absorptionsspektrum im UV. und im Sichtbaren (Dioxan): Fig. 1, Kurve c. IR.-Absorptionsspektrum (Nujol): Banden bei 3340, 1733, 1700, 1600 cm^{-1} .

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_4$	(426,42)	Ber. C 67,60	H 4,25	N 13,14%	Gef. C 67,37	H 4,24	N 13,03%
--	----------	--------------	--------	----------	--------------	--------	----------

5. *1,4-Di-anilino-pyromellitsäure-di-methylimid* (X). 500 mg Dichlorpyromellitsäure-di-methylimid (IV) wurden mit 10 ml Anilin 4 Std. unter Rückfluss gekocht. Die entstandene blaue Lösung liess man über Nacht stehen. Die ausgefallene blau-kristalline Verbindung X wurde abgenutscht, 3mal mit Methanol, einmal mit wenig kaltem Methylenchlorid und 3mal mit Äther gewaschen und 1 $\frac{1}{2}$ Std. bei 125° getrocknet: 480 mg (70,4%). Zur Analyse wurde das Produkt einmal aus Methylenchlorid umkristallisiert und 5mal bei 265–278° im Hochvakuum sublimiert. Smp. über 300°. Absorptionsspektrum im UV. und im Sichtbaren (Dioxan¹¹⁾): Max. bei 346 und

⁹⁾ Beim längeren Trocknen an der Luft, über Phosphor-pentoxyd oder im Trockenschrank tritt Verfärbung (Wasserabspaltung) ein.

¹⁰⁾ Dem reinen Produkt haften noch Spuren von Salzsäure an, deren Entfernung schwierig war.

¹¹⁾ Sehr schlecht löslich in Dioxan.

580 $m\mu$. IR.-Absorptionsspektrum (Nujol): Banden bei 3300, 1745, 1705 (Schulter), 1690, 1595 cm^{-1} .

$C_{24}H_{18}O_4N_4$ (426,42) Ber. C 67,60 H 4,25 N 13,14% Gef. C 67,42 H 4,45 N 13,03%

Die Mikroanalysen wurden in unserem mikroanalytischen Labor (Leitung W. MANSER) ausgeführt. Die IR.-Absorptionsspektren wurden von Frl. V. KLOPFSTEIN und Herrn R. DOHNER aufgenommen.

SUMMARY

1. The condensation of dichloropyromellitic acid (III), its tetramethylester (I), or dianhydride (II) with methylamine in an autoclave gave a blue compound.

2. The saponification of the blue compound gave the unknown 1,4-di-methylamino-pyromellitic acid.

3. The structure of the blue compound as 1,4-di-methylamino-pyromellitic acid dimethylimide (V) is deduced from its absorption spectrum, and from its obtention by condensation of di-methylamino-pyromellitic acid dianhydrid (VIII) with methylamine.

4. The condensation of II with methylamine yielded dichloropyromellitic acid dimethylimide (IV).

5. The condensation of IV or VIII with aniline gave two blue compounds respectively: 1,4-di-anilino-pyromellitic acid di-methylimide (X) and 1,4-di-methylamino-pyromellitic acid di-phenylimide (IX).

Technisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

82. L-Cysteinol

von W. Enz und M. Cecchinato

(22. II. 61)

CRAWHALL, ELLIOTT & HOOPER¹⁾ haben durch Reduktion von Cystein-methylester mit Lithiumaluminiumhydrid, sowie durch Hydrolyse eines Thiazolinalkohols, das Cysteinol herzustellen versucht, ohne den Körper isolieren zu können.

Wir reduzierten einerseits die Hydrochloride von Cystin-dimethyl-, Cystin-di-äthyl- und Cystein-äthylester²⁾ mit Natrium und Phenol (gelöst in Äthanol), welche Methode sich nach einer früheren Mitteilung³⁾ für die Herstellung von Aminoalkoholen besonders bewährt hatte, und andererseits den L-Cystein-äthylester mit Lithiumaluminiumhydrid. Trotz vieler Bemühungen, das Cysteinol als Hydrochlorid oder Pikrat zu isolieren, gelang uns das nicht, was wegen der ungeschützten Sulfhydrylgruppe verständlich erscheint. Schliesslich konnte durch Behandlung des öligen Roh-

¹⁾ J. C. CRAWHALL, D. F. ELLIOTT & K. C. HOOPER, J. chem. Soc. 4066 (1956).

²⁾ Den Smp. des Cysteinäthylester-hydrochlorids (hergestellt durch Reduktion von Cystinester) fanden wir bei maximal 127–128° und damit merklich höher als in der Literatur bisher angegeben wurde. Der Körper dürfte nur durch Reduktion von Cystinester, nicht aber durch Veresterung von Cystein, wobei eine Oxydation kaum ganz zu vermeiden ist, rein erhältlich sein.

³⁾ W. ENZ, Helv. 44, 206 (1961).