

Umsetzungen von Aminosäuren mit langkettigen n-Alkylisocyanaten

VON ERNST ULSPERGER UND GERDY TUCHTENHAGEN

Inhaltsübersicht

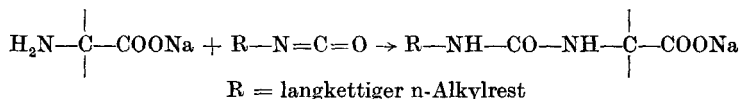
Es werden Einzelheiten der präparativen Darstellung von alkylureidocarbonsauren Natriumsalzen, den entsprechenden Alkylureidocarbonsäuren und Hydantoinen aus Glycin, Sarkosin, D,L-Alanin, L-Glutaminsäure, D,L-Asparaginsäure, L-Prolin, L-Oxyprolin einerseits und n-Octylisocyanat bzw. n-Dodecylisocyanat andererseits beschrieben.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit¹⁾ wurde von uns über anionengrenzflächenaktive alkylureidocarbonsaure Natriumsalze (AUC-Na)

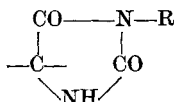


R = langkettiger n-Alkylrest

berichtet und auf Grund gemessener Oberflächenspannungen ihrer wäßrigen Lösungen der Einfluß von hydrophoben und hydrophilen Molekülbausteinen untersucht. Die Herstellung der AUC-Na aus den Natriumsalzen von Aminosäuren und langkettigen n-Alkylisocyanaten,



ihre Überführung in freie Alkylureidocarbonsäuren (AUC) und Charakterisierung der letzteren als Hydantoin (H)



konnten in groben Zügen aufgezeigt werden. Aminosäuren und Isocyanate wurden als Ausgangsstoffe behandelt. Wir wiesen auch in obiger Publikation auf B. KÜHN hin, der als erster im Jahre 1884 die Einwirkung von α -Aminopropionsäure auf Phenylisocyanat studierte.

¹⁾ E. ULSPERGER u. G. TUCHTENHAGEN, Seifen-Öle-Fette-Wachse 88, 666 (1962).

In der vorliegenden Arbeit sollen nun Einzelheiten der präparativen Darstellung von AUC-Na, den entsprechenden AUC und H aus

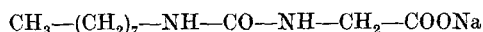
Glycin
Sarkosin
D,L-Alanin
L-Glutaminsäure
D,L-Asparaginsäure
L-Prolin
L-Oxyprolin

und n-Octylisocyanat bzw. n-Dodecylisocyanat nachgetragen werden.

Arbeitsvorschriften

AUC-NA

1. ω -n-Octylureidoessigsäures Natrium



In einem 250-ml-Dreihalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter versehen ist, werden 7,5 g (0,1 Mol) Glycin in 100 ml 1 n Natronlauge (0,1 Mol) gelöst. Man erwärmt auf 45°C und läßt bei dieser Temperatur 15,5 g (0,1 Mol) n-Octylisocyanat unter lebhaftem Rühren im Verlaufe einer $\frac{3}{4}$ Stunde zutropfen. Dabei tritt geringe Schaumentwicklung auf. Nachdem alles Isocyanat zugegeben ist, wird auf 70°C erwärmt und bei dieser Temperatur noch 1 Stunde gerührt. Geringe Mengen des als Nebenprodukt anfallenden N,N'-Di-octyl-harnstoffes werden durch vorsichtiges Abfritten (starke Schaumbildung) abgetrennt. Die klare Lösung wird auf dem Wasserbad soweit konzentriert, bis eine feste Haut die Oberfläche der Reaktionslösung bedeckt. Nach dem Abkühlen wird unter ständigem Rühren langsam mit ungefähr 750 ml Aceton versetzt. Das Salz fällt kristallin aus und läßt sich leicht absaugen. Durch Lösen in heißem Alkohol und Filtration kann man von vorhandenen Verunreinigungen trennen. Beim Abkühlen der alkoholischen Lösung kristallisiert das Salz in kleinen weißen Nadeln mit einem Zersetzungspunkt von 185–187°C.

Ausbeute: 23,7 g (94% d. Th.)

Mikroanalyse: $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_3\text{Na}$ Mol.-Gew. 252,29

ber.: N 11,10%; Na 9,10%;

gef.: N 11,12%; Na 8,83%.

2. ω -n-Dodecylureidoessigsäures Natrium



3,7 g (0,05 Mol) Glycin werden in 50 ml 1 n Natronlauge und 100 ml Wasser mit 10,6 g (0,05 Mol) n-Dodecylisocyanat analog Vorschrift 1 umgesetzt. Nach Beendigung der Reaktion wird die noch warme milchig-trübe Lösung mit Wasser auf ungefähr 400 ml verdünnt. Dabei scheidet sich ein dicker Kristallbrei aus, den man so gut es geht abfrittet und zwecks vollständiger Trocknung auf Ton abpreßt. Aus der abgesaugten, milchig-trüben Lösung kristallisieren nach einigen Stehen weitere Substanzmengen. Von beigemengtem N,N'-Dodecyl-harnstoff und evtl. vorhandenen Verunreinigungen wird das Salz durch Lösen in siedendem absoluten Alkohol und anschließender Filtration abgetrennt. Beim Erkalten der

alkoholischen Lösung scheidet es sich in langen weißen Nadeln aus, die bei 170°C erweichen und sich bei 195—197°C zersetzen.

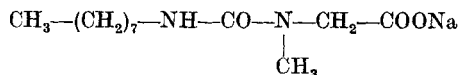
Ausbeute: 14,3 g (93% d. Th.)

Mikroanalyse: $C_{15}H_{29}N_2O_3Na$ Mol.-Gew. 308,40

ber.: N 9,09%; Na 7,45%;

gef.: N 9,35%; Na 7,22%.

3. N-Methyl-N'-n-octyl-ureidoessigsäures Natrium



8,9 g (0,1 Mol) Sarkosin werden in 100 ml 1 n Natronlauge (0,1 Mol) wie in Vorschrift 1 mit 15,5 g (0,1 Mol) n-Octylisocyanat umgesetzt. Die vom gebildeten festen N,N'-Di-octyl-harnstoff durch Filtration befreite wäßrige Lösung wird auf ein Volumen von ungefähr 50 ml konzentriert und dann sehr langsam unter ständigem Rühren mit etwa 800 ml Aceton versetzt. Es bilden sich dabei sofort perlmuttern glänzende kleine Blättchen. Bei schneller Zugabe von Aceton entsteht dagegen zunächst ein Öl, das erst nach einiger Zeit fest wird.

Ausbeute: 24,4 g (92% d. Th.)

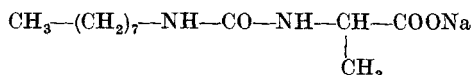
Zur Reinigung wird das Salz in absolutem Alkohol gelöst und ungelöste Anteile abfiltriert. Die eingeeengte alkoholische Lösung wird ungefähr auf das Siebenfache ihrer Menge mit Äther versetzt. Nach mehreren Stunden kristallisiert das Salz in Form kleiner Blättchen aus, die etwas hygroskopisch sind und sich bei 186—188°C zersetzen.

Mikroanalyse: $C_{19}H_{23}N_2O_3Na$ Mol.-Gew. 266,32

ber.: N 10,52%; Na 8,63%;

gef.: N 10,49%; Na 8,40%.

4. Inaktives α -[ω -n-Octylureido]-propionsäures Natrium



Analog Vorschrift 1 werden 8,9 g (0,1 Mol) D,L-Alanin in 100 ml 1 n Natronlauge (0,1 Mol) mit 15,5 g (0,1 Mol) n-Octylisocyanat umgesetzt. Der gebildete wasserunlösliche N,N'-Di-octyl-harnstoff wird durch Abfritten entfernt und die klare wäßrige Lösung auf dem Wasserbad auf ein Volumen von ungefähr 60 ml konzentriert. Bei der langsamen Zugabe von etwa 700 ml Aceton fällt das Salz in langen weißen Nadeln aus, die 4 Mole Kristallwasser enthalten. Zur Reinigung wird das Salz in absolutem Alkohol gelöst, von ungelösten Anteilen abfiltriert und zu der etwas konzentrierten Lösung die fünffache Menge Aceton gegeben. Zu der trüben Lösung, die dabei entsteht, wird dann gerade soviel Wasser hinzugefügt, bis die Lösung wieder klar wird. Nach einigem Stehen bilden sich lange weiße Nadeln, die 4 Mole Kristallwasser enthalten.

Ausbeute: 24,7 g (92,6% d. Th.)

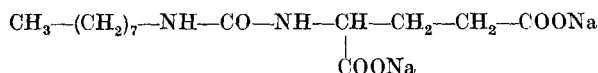
Schmelzpunkt wasserfrei 108—110°C

mit 4 Molen H_2O 51—53°C

Mikroanalyse: $C_{12}H_{23}N_2O_3Na \cdot 4 H_2O$ Mol.-Gew. 388,38

ber.: N 8,28%; Na 6,79%; H_2O 21,29%;

gef.: N 8,41%; Na 6,89%; H_2O 21,28%.

5. Aktives Dinatriumsalz der α -[ω -n-Octylureido]-glutarsäure

7,35 g L-Glutaminsäure (0,05 Mol) in 100 ml 1 n Natronlauge (0,1 Mol) werden wie in Vorschrift 1 mit 7,8 g (0,05 Mol) n-Octylisocyanat umgesetzt. Die nach dem Abfritten des N,N'-Di-octyl-harnstoffs erhaltene klare Lösung wird auf dem Wasserbad auf ein Volumen von etwa 70 ml konzentriert. Bei Zugabe von ungefähr 300 ml Aceton fällt das Salz zunächst ölig aus, wird aber bei Zugabe von weiteren 500 ml Aceton schnell fest und läßt sich dann gut absaugen.

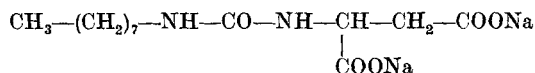
Man erhält eine weiße, kristalline, etwas hygroskopische Substanz in einer Ausbeute von 15,8 g (91,5% d. Th.).

Da sich das Salz nicht umkristallisieren läßt, muß zwecks weiterer Reinigung folgender Weg beschritten werden: Aus der von N,N'-Di-octyl-harnstoff befreiten wäßrigen Lösung wird durch Zugabe von verdünnter Schwefelsäure zunächst die freie α -[ω -Octylureido]-glutarsäure ausgefällt und nach Vorschrift 5a isoliert. Die reine Säure wird dann mit der berechneten Menge eingestellter Natriummethylatlösung versetzt und anschließend das Methanol vertrieben. Das dabei zurückbleibende weiße Pulver wird über Schwefelsäure und Phosphorperoxyd getrocknet. Das Salz zersetzt sich ab 300°C unter Braunfärbung.

Mikroanalyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_5\text{Na}_2$ Mol.-Gew. 346,34

ber.: N 8,09%; Na 13,28%;

gef.: N 8,33%; Na 13,50%.

6. Inaktives Dinatriumsalz der ω -n-Octylureido-bernsteinsäure

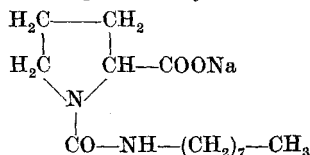
Analog Vorschrift 1 werden 6,66 g (0,05 Mol) D,L-Asparaginsäure in 100 ml 1 n Natronlauge (0,1 Mol) mit 7,8 g n-Octylisocyanat umgesetzt. Die nach dem Abfritten des N,N'-Di-octyl-harnstoffs erhaltene klare wäßrige Lösung wird auf dem Wasserbad soweit als möglich konzentriert und dann unter ständigem Rühren mit 30 ml Aceton versetzt. Dabei fällt das Salz in ölig Form aus. Nach ungefähr 1 Stunde wird das Aceton vorsichtig abgegossen und frisches hinzugegeben. Das zunächst schmierige Produkt wird in etwa 12 Stunden fest und läßt sich gut absaugen. Da das Salz beim Trocknen an der Luft etwas schmierig wird, unterläßt man zweckmäßigerweise ein scharfes Absaugen, gibt das noch feuchte Produkt sofort in einen Exsikkator und entfernt durch Vakuum das restliche Fällungsmittel. Man erhält ein weißes, ziemlich hygroskopisches Pulver in einer Ausbeute von 14,9 g (90% d. Th.).

Zur Reinigung des Salzes wird analog Vorschrift 5 verfahren. Die Substanz zersetzt sich ab 270°C unter Gelbfärbung.

Mikroanalyse: $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_5\text{Na}_2$ Mol.-Gew. 332,31

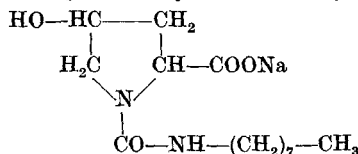
ber.: N 8,43%; Na 13,84%;

gef.: N 8,56%; Na 13,77%.

7. Natriumsalz des 1-[ω -n-Octylaminoformyl]-L-prolins

Analog Vorschrift 1 werden 4,6 g L-Prolin (0,04 Mol) in 40 ml 1 n Natronlauge und 20 ml Wasser mit 6,2 g (0,04 Mol) n-Octylisocyanat umgesetzt. Die nach dem Abfristen des N,N'-Di-octyl-harnstoffes erhaltene klare Lösung wird auf dem Wasserbad soweit wie möglich konzentriert und dann in den Exsikkator über Phosphorpentoxyd gebracht. Dabei erhält man ein zäh-viskoses Produkt, das erst beim Erwärmen in der Trockenpistole über Phosphorpentoxyd unter Aufschäumen die letzten Wasserreste abgibt und pulverisiert werden kann. Das Salz ist außerordentlich hygroskopisch und verklebt an der Luft innerhalb weniger Sekunden.

Zur Reinigung des Salzes wird analog Vorschrift 5 verfahren. Nach dem Vertreiben des Alkohols und Trocknen über konz. Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd bleibt eine glasige Masse zurück, die wegen der außerordentlich großen Hygroskopizität ständig im Exsikkator aufbewahrt werden muß.

8. Natriumsalz des 1-[ω -n-Octylaminoformyl]-4-oxy-L-prolins

Wie in Vorschrift 1 werden 4,4 g L-Oxyprolin in 33,5 ml 1 n Natronlauge und 20 ml Wasser mit 5,1 g n-Octylisocyanat umgesetzt. Die wäßrige Lösung wird vom gebildeten N,N'-Di-octyl-harnstoff durch vorsichtiges Abfristen befreit und auf dem Wasserbad so lange konzentriert, bis Bildung einer festen Haut auf der Reaktionslösung erfolgt. Zu dieser Lösung werden zunächst 400 ml Aceton gegeben. Das Salz fällt in öligler Beschaffenheit aus und wird nach kurzer Zeit schmierig. Man gießt vorsichtig die überstehende Lösung ab und gibt erneut 400 ml Aceton hinzu. Nach ungefähr 1 Stunde wird das Salz fest und läßt sich gut absaugen. Da beim Trocknen an der Luft die Substanz an der Oberfläche gelblich-schmierig wird, saugt man zweckmäßigerweise nicht ganz bis zur Trockne, sondern gibt das noch feuchte Salz sofort in einen Exsikkator und entfernt durch Vakuum das restliche Aceton. Man erhält ein weißes, kristallines Pulver in einer Ausbeute von 9,2 g (90% d. Th.).

Zur Reinigung des Salzes wird analog Vorschrift 5 verfahren. Dabei bleibt ein leicht gelblich gefärbtes, etwas hygroskopisches Pulver zurück, das sich bei 178—180°C zersetzt.

Mikroanalyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_4\text{Na}$ Mol.-Gew. 308,35

ber.: N 9,09%; Na 7,45%;

gef.: N 8,94%; Na 7,29%.

AUC

1a) ω -n-Octylureidoessigsäure

1,26 g (0,005 Mol) ω -n-octylureidoessigsäures Natrium werden in 150 ml Wasser gelöst und unter ständigem Rühren langsam mit 0,1 n Schwefelsäure versetzt. Ein Überschuß an Schwefelsäure ist zu vermeiden. Die sich kristallin abscheidende ω -Octyl-ureidoessigsäure wird sofort abgesaugt und so lange mit kaltem destilliertem Wasser gewaschen, bis

sich mit Bariumchloridlösung keine Sulfationen mehr nachweisen lassen. Nach dem Umkristallisieren aus 50proz. Alkohol erhält man in fast quantitativer Ausbeute lange weiße Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 154—156 °C.

Mikroanalyse: $C_{11}H_{22}N_2O_3$ Mol.-Gew. 230,31

ber.: C 57,36%; H 9,63%; N 12,16%;

gef.: C 57,21%; H 9,93%; N 12,41%.

2a) ω -n-Dodecylureidoessigsäure

1,5 g ω -n-dodecylureidoessigsäures Natrium werden unter Erwärmen auf 60 °C in ungefähr 200 ml Wasser gelöst. Die etwas abgekühlte aber noch klare Lösung versetzt man langsam mit 0,1 n Schwefelsäure. Das in kristalliner Form anfallende Produkt wird abgesaugt und gründlich mit destilliertem Wasser gewaschen. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol erhält man in quantitativer Ausbeute kleine weiße Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 152—154 °C.

Mikroanalyse: $C_{15}H_{30}N_2O_3$ Mol.-Gew. 286,42

ber.: C 62,90%; H 10,56%; N 9,78%;

gef.: C 63,15%; H 10,25%; N 9,96%.

3a) N-Methyl-N'-n-octylureidoessigsäure

1,3 g N-Methyl-N'-n-octylureidoessigsäures Natrium werden in 100 ml Wasser gelöst und unter ständigem Rühren mit der notwendigen Menge 0,1 n Schwefelsäure versetzt. Während bei schneller Zugabe der Säure ein öliges Produkt entsteht, gelingt es, beim langsamen Ansäuern kleine, perlmutterglänzende Blättchen zu erhalten. Sie werden sofort abgesaugt und gründlich mit destilliertem Wasser gewaschen. Nach dem Umkristallisieren aus Äther/Petroläther hat die Säure einen Schmelzpunkt von 72,5—74 °C. Sie ist sehr unbeständig und wandelt sich schon nach wenigen Tagen unter Abgabe von 1 Mol Wasser in das Hydantoin um.

Mikroanalyse: $C_{12}H_{24}N_2O_3$ Mol.-Gew. 244,38

ber.: C 58,99%; H 9,90%; N 11,47%;

gef.: C 59,12%; H 9,98%; N 11,20%.

4a) Inaktive α -[ω -n-Octylureido]-propionsäure

1,3 g (0,005 Mol) inaktives α -[ω -n-octylureido]-propionsäures Natrium werden in 150 ml Wasser gelöst und wie in Vorschrift 1a weiter behandelt. Nach dem Umkristallisieren aus 60proz. Alkohol erhält man die Säure in fast quantitativer Ausbeute in Form langer weißer Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 139—141 °C.

Mikroanalyse: $C_{12}H_{24}N_2O_3$ Mol.-Gew. 244,33

ber.: C 58,99%; H 9,90%; N 11,47%;

gef.: C 58,79%; H 9,93%; N 11,67%.

5a) Aktive α -[ω -n-Octylureido]-glutarsäure

1,7 g Dinatriumsalz der aktiven α -[ω -n-Octylureido]-glutarsäure werden in 200 ml Wasser gelöst und analog Vorschrift 1a weiterbehandelt. Nach dem Umkristallisieren aus einer Aceton/Wasser-Mischung 1:1 erhält man die Säure in fast quantitativer Ausbeute in Form langer weißer Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 147—149 °C.

Mikroanalyse: $C_{14}H_{26}N_2O_5$ Mol.-Gew. 302,37

ber.: C 55,59%; H 8,67%; N 9,27%;

gef.: C 55,77%; H 8,93%; N 9,45%.

6a) Inaktive ω -n-Octylureidobornsteinsäure

1,7 g Dinatriumsalz der inaktiven ω -n-Octylureidobornsteinsäure werden in 40 ml Wasser gelöst und unter ständigem Rühren langsam mit der berechneten Menge 0,1 n Schwefelsäure versetzt. Nach anfänglicher Trübung fällt ein Öl aus. Zur Isolierung der Säure wird das Reaktionsgemisch zweimal ausgeäthert und die vereinigten ätherischen Lösungen einmal mit Wasser gewaschen. Nach dem Abdunsten des Äthers an der Luft bleibt ein farbloses Öl zurück, das nach mehrtägigem Stehen im Exsikkator über CaCl_2 , notfalls unter öfterem Reiben mit dem Glasstab, allmählich kristallin erstarrt. Die Säure ist besonders in wäßriger Lösung sehr unbeständig und wandelt sich schon nach kurzer Zeit unter Abgabe von 1 Mol Wasser in das Hydantoin um.

Schmelzpunkt der Säure: 107—109 °C.

Mikroanalyse: $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{N}_2$ Mol.-Gew. 288,34

ber.: C 54,15%; H 8,39%; N 9,72%;

gef.: C 54,38%; H 8,47%; N 9,93%.

7a) 1-[ω -n-Octylaminoformyl]-L-prolin

1,5 g Natriumsalz des 1-[ω -n-Octylaminoformyl]-prolins werden in 50 ml Wasser gelöst und analog Vorschrift 1a in die freie Säure umgewandelt. Dabei muß besonders auf eine tropfenweise Zugabe der Schwefelsäure unter ständigem Rühren geachtet werden, weil das 1-[ω -Octylaminoformyl]-L-prolin die große Neigung besitzt, in öligler Form auszufallen. Nach dem Umkristallisieren aus Äther/Petroläther erhält man in fast quantitativer Ausbeute kleine, weiße Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 110—112 °C.

Mikroanalyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3$ Mol.-Gew. 270,37

ber.: C 62,18%; H 9,70%; N 10,37%;

gef.: C 62,36%; H 9,83%; N 10,51%.

8a) 1-[ω -n-Octylaminoformyl]-4-oxy-L-prolin

1 g 1-[ω -n-Octylaminoformyl]-4-oxy-L-prolin-Na-salz werden in 50 ml Wasser gelöst und mit der berechneten Menge 0,1 n Schwefelsäure versetzt. Während bei schneller Zugabe der Säure das 1-[ω -Octylaminoformyl]-4-oxy-L-prolin gallertartig ausfällt, gelingt es, bei tropfenweiser Zugabe der Säure ein kristallines Produkt zu erhalten, das sich auch gut absaugen läßt, aber beim Waschen mit Wasser vollständig in Lösung geht. Man isoliert am zweckmäßigsten durch zweimaliges Ausschütteln der schwach angesäuerten wäßrigen Lösung mit Äther. Die vereinigten ätherischen Lösungen werden einmal mit wenig Wasser gewaschen und der Äther durch Abdunsten an der Luft entfernt. Es bleibt eine weiße Substanz zurück, die nach kurzem Trocknen im Vakuumexsikkator über CaCl_2 einen Schmelzpunkt von 125—126 °C hat. Die Säure ist sehr unbeständig und geht schon innerhalb weniger Tage in das Hydantoin über.

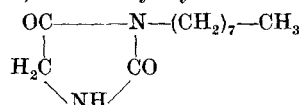
Mikroanalyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$ Mol.-Gew. 286,37

ber.: C 58,72%; H 9,15%; N 9,78%;

gef.: C 59,00%; H 9,09%; N 9,55%.

H

1b) 3-n-Octylhydantoin

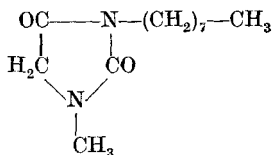


1,1 g ω -n-Octylureidoessigsäure werden mit 50 ml 25proz. Salzsäure ungefähr 20 Minuten auf freier Flamme gekocht. Aus der klaren Lösung fällt beim Abkühlen das Hydan-

toin in weißen Flocken aus. Nach dem Abfiltrieren wird gründlich mit destilliertem Wasser so lange gewaschen, bis sich im Waschwasser keine Säure mehr feststellen läßt. Man kristallisiert das Hydantoin aus 30proz. Alkohol um. Es wird in Form kleiner weißer Blättchen mit einem Schmelzpunkt von 90—91 °C erhalten.

Mikroanalyse: $C_{11}H_{20}N_2O_2$ Mol.-Gew. 212,29
 ber.: C 62,23%; H 9,49%; N 13,20%;
 gef.: C 62,33%; H 9,62%; N 13,24%.

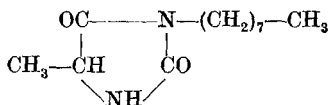
3b) 1-Methyl-3-n-octylhydantoin



5 g N-Methyl-N'-n-octyl-ureidoessigsäure werden analog Vorschrift 7b in das Hydantoin überführt. Beim Destillieren geht bei 132 °C und 0,1 Torr das Hydantoin als farbloses Öl über, das beim Einstellen in den Eisschrank nach kurzer Zeit kristallin wird.

Schmelzpunkt: 6—7 °C
 Mikroanalyse: $C_{12}H_{22}N_2O_2$ Mol.-Gew. 225,32
 ber.: C 63,68%; H 9,80%; N 12,38%;
 gef.: C 63,48%; H 9,96%; N 12,51%.

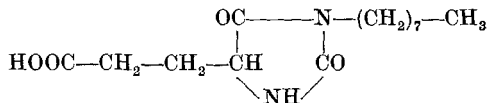
4b) 3-n-Octyl-5-methylhydantoin



1,2 g inaktive α -[ω -n-Octylureido]-propionsäure werden wie in Vorschrift 1b in das Hydantoin überführt. Beim Umkristallisieren aus 60proz. Alkohol erhält man in quantitativer Ausbeute weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 71—72 °C.

Mikroanalyse: $C_{12}H_{22}N_2O_2$ Mol.-Gew. 226,32
 ber.: C 63,68%; H 9,80%; N 12,38%;
 gef.: C 63,78%; H 9,97%; N 12,41%.

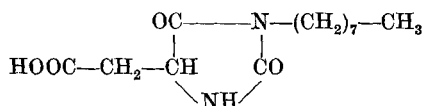
5b) 3-n-Octyl-hydantoin-propionsäure-(5)



750 mg aktive α -[ω -n-Octylureido]-glutarsäure werden analog Vorschrift 1b in das Hydantoin überführt. Beim Umkristallisieren aus Chloroform erhält man das Hydantoin in Form kleiner weißer Nadeln vom Schmelzpunkt 121—123 °C.

Mikroanalyse: $C_{14}H_{24}N_2O_4$ Mol.-Gew. 284,35
 ber.: C 59,13%; H 8,51%; N 9,85%;
 gef.: C 59,35%; H 8,65%; N 9,88%.

6b) 3-n-Octyl-hydantoin-essigsäure-(5)



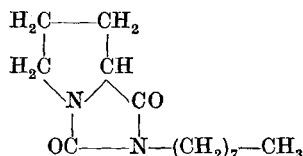
720 mg inaktive ω -n-Octylureido-bernsteinsäure werden analog Vorschrift 1b in das Hydantoin überführt. Beim Umkristallisieren aus 20proz. Alkohol erhält man in quantitativer Ausbeute weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 139—140°C.

Mikroanalyse: $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$ Mol.-Gew. 270,33

ber.: C 57,76%; H 8,20%; N 10,57%;

gef.: C 57,98%; H 8,48%; N 10,35%.

7b) 3-n-Octyl-1,5-trimethylen-hydantoin



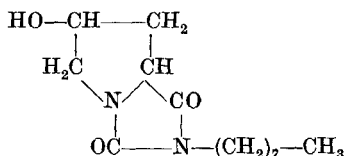
2 g 1-[ω -n-Octylaminoformyl]-L-prolin werden mit 30 ml 25proz. Salzsäure 20 Minuten lang auf freier Flamme gekocht. Nach dem Abkühlen der salzsauren Lösung wird zweimal mit Äther ausgeschüttelt, die vereinigten ätherischen Lösungen einmal mit verdünnter Natriumcarbonatlösung und dann zweimal mit Wasser neutral gewaschen. Der Äther wird unter Wasserstrahlpumpenvakuum verdampft und das Hydantoin im Ölpumpenvakuum destilliert. Bei 196°C und 7 Torr geht ein farbloses Öl über, das beim Einstellen in den Eisschrank nach kurzer Zeit erstarrt.

Schmelzpunkt 10—10,5°C

Mikroanalyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ Mol.-Gew. 252,35

ber.: C 66,63%; H 9,59%; N 11,11%;

gef.: C 66,70%; H 9,30%; N 11,38%.

8b) 3-n-Octyl-1,5-[β -oxy-trimethylen]-hydantoin

2,2 g 1-[ω -n-Octylaminoformyl]-4-oxy-L-prolin werden analog Vorschrift 7b behandelt. Beim Destillieren im Ölpumpenvakuum geht das Hydantoin bei 240°C und 7 Torr als farbloses Öl über, das bei längerem Stehen an der Luft leicht gelblich wird.

Mikroanalyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3$ Mol.-Gew. 268,35

ber.: C 62,66%; H 9,02%; N 10,44%;

gef.: C 62,36%; H 9,11%; N 10,44%.

Berlin-Adlershof, Institut für Fettchemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Februar 1963.