

# Über Carbonyl-bis-aminosäuren und deren Umwandlungsprodukte II

Von

Fritz Wessely und Josef Mayer

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Oktober 1928)

Carbonylbisphenylalanin und dessen Ester I kommen wegen der Gegenwart zweier gleichartig asymmetrischer *C'*-Atome in einer inaktiv-spaltbaren und einer Mesoform vor. Über diese Verbindungen wurde früher berichtet<sup>1</sup>. Damals konnten auch die genetischen Zusammenhänge mit den Hydantoinen II, die sich von den obigen Verbindungen ableiten, klar gestellt werden. Unbestimmt blieben die sterischen Verhältnisse aller dieser Verbindungen, die wegen anderer Versuche aufzuklären waren.

Da die Spaltversuche keine guten Ergebnisse zeitigten, haben wir synthetisch aus den aktiven Phenylalaninestern die aktiven Carbonylbisphenylalaninester hergestellt. Die letzteren Verbindungen zeigen gegen das Ausgangsmaterial entgegengesetzten Drehungssinn. Das Gemisch gleicher Mengen von (+) und (—) Carbonylbisphenylalaninester ergab eine inaktive Verbindung, die in allen Punkten mit dem früher beschriebenen Carbonylbisphenylalaninester *E*<sup>2</sup> vom F.P. 145° identisch war.

Beim Verkochen der aktiven Bisester mit starken Säuren entstehen unter neuerlicher Umkehr des Drehungssinnes die stark aktiven Hydantoine, deren Vereinigung in gleichen Mengen erwartungsgemäß das Hydantoin *F* vom F.P. 228° ergab.

Die Säure *C* vom F.P. 206° und der Ester *E* vom F.P. 145° sind somit die inaktiv spaltbaren Verbindungen, während der Ester *D* vom F.P. 141·5° und die Säure *B* vom F.P. 181° die Mesoform darstellen.

In den aktiven Komponenten des Hydantoins *F* sind die gleichsinnig drehenden Aminosäuren, in denen des Hydantoins *G* vom F.P. 171° die optischen Antipoden enthalten.

Bei unseren früheren Versuchen ergab sich, daß bei der Verseifung der einheitlichen Ester *D* und *E* und bei der alkalischen Aufspaltung der Hydantoine *F* und *G* nicht wie zu erwarten ein Carbonylbisphenylalanin, sondern die beiden möglichen Formen nebeneinander ent-

<sup>1</sup> F. Wessely und M. John, Zeitschr. physiol. Chem. 170, 167 (1927).

<sup>2</sup> Die Bezeichnungen beziehen sich auf das Schema II der eben angeführten Arbeit und auf die Zusammenstellung 1 dieser Arbeit.

stehen. Später hat auch Gränacher<sup>3</sup> ähnliche Befunde mitgeteilt. Denn bei der Verseifung der beiden Carbonylbisalaninester, deren Isomerie die gleiche ist, wie die der von uns untersuchten Verbindungen, wurde nur ein Carbonylbisalanin erhalten, u. zw. stellte diese Verbindung die inaktive, spaltbare Form dar. Die der Mesoform des Esters entsprechende Säure ließ sich bei der Verseifung nicht erhalten.

Die im folgenden beschriebenen Versuche wurden mit der Absicht ausgeführt, einen Einblick in diese Erscheinungen zu gewinnen.

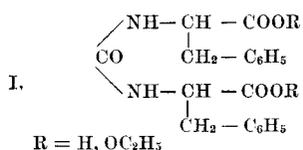
Behandelt man die beiden Carbonylbisphenylalanine mit  $2\frac{1}{2}$  Mol Alkali unter den Bedingungen der Esterverseifung oder auch unter stärkeren, so tritt keine nachweisbare Umlagerung ein. Diese Säuren sind also in sterischer Hinsicht alkalibeständig und die oben genannten Umlagerungen müssen an Zwischenprodukte der Verseifung gebunden sein.

Wir hofften, durch die Untersuchung der Produkte der Halbverseifung weiterzukommen. Wird der Ester *E* mit nur 1 Mol Alkali gekocht, so findet man als Hauptreaktionsprodukte die Hydantoine *F* und *G*. Bei der Halbverseifung des Esters *D* konnten wir bis jetzt nur das Hydantoin *F* isolieren, doch halten wir es für möglich, bei Anwendung größerer Materialmengen auch *G* rein darstellen zu können.

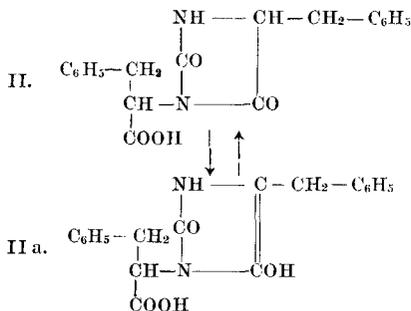
Auch bei der Halbverseifung des Carbonylbisglycinesters erhielten wir das entsprechende Hydantoin, die Hydantoin-3-essigsäure.

Durch diese Ergebnisse wird es sehr wahrscheinlich gemacht, daß auch bei der Esterverseifung mit 2 Mol Alkali die Na-Salze der Hydantoine als relativ beständige Zwischenprodukte entstehen können, die erst durch das zweite Mol Alkali zu den Na-Salzen der Carbonylbisphenylalanine aufgespalten werden.

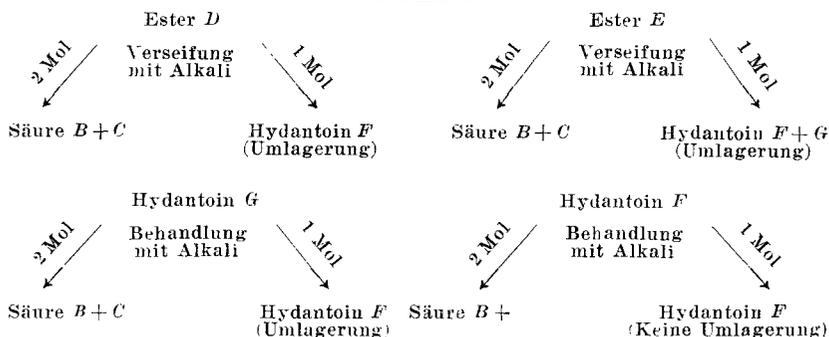
Auch bei dieser eben erwähnten neuartigen Bildung der Hydantoine zeigen sich die eigentümlichen Umlagerungserscheinungen, entsteht doch aus dem Ester *D*, der sterisch dem Hydantoin *G* entspricht, nicht dieses sondern *F*, und auch aus dem Ester *E* bildet sich neben dem korrespondierenden Hydantoin *F* auch *G*.



<sup>3</sup> Ch. Gränacher u. Wolf, Helv. Chim. acta XI, 172 (1928).



Schema I.



Das Schema 1 faßt die bisherigen Beobachtungen bei der Verseifung der Ester und bei der Alkalisplaltung der Hydantoine zusammen. Ferner ist der Übergang des Hydantoins G und F angedeutet, über den später Näheres mitgeteilt wird. Diese Tatsache könnte man zur Erklärung der Bildung des Hydantoins F aus dem Ester D heranziehen, da sich das primär entstandene G in F umlagern muß. Unerklärt bleibt aber einstweilen die Bildung der beiden Hydantoine F und G aus dem Ester E, da ein Übergang von F in G unter in Betracht kommenden Bedingungen bis jetzt nicht verwirklicht werden konnte. Ebenso harren noch die anderen oben ausgeführten Erscheinungen bei der Alkalibehandlung der Ester und Hydantoine der Aufklärung.

Die Umlagerung des Hydantoins G in F wird durch Zugabe von einem Mol Alkali erreicht. Die Geschwindigkeit des Vorganges ist von der Normalität der verwendeten Lauge abhängig. Während mit 1 n. NaOH schon nach Minuten nachweisbare Umlagerung eintritt, dauert die mit  $\frac{1}{10}$  und  $\frac{1}{20}$  n. NaOH bedeutend länger. Erhitzen beschleunigt den Vorgang. Wie schon oben erwähnt, gelingt es nicht unter ähnlichen Bedingungen, das Hydantoin F und G umzulagern.

Im Zusammenhang mit diesen Versuchen möchten wir einige experimentelle Tatsachen mitteilen, die von Interesse zu sein scheinen.



Ist auch diese Möglichkeit besonders im Hinblick auf eine neueste kurze Notiz P. Karrers<sup>5</sup> über acylierte Aminosäurechloride nicht völlig abzuweisen, so wollen wir doch die obige Erklärung als experimentell besser gestützt vorziehen.

Dakin hat seine Versuche besonders im Hinblick auf Ergebnisse von Kossel<sup>6</sup> angestellt. Letzterer fand nämlich, daß manche Aminosäuren im Verbands bestimmter Proteine unter dem Einfluß von verdünntem Alkali, unter Bedingungen, bei welchen noch keine weitgehende Hydrolyse eintrat, leichter als im freien Zustand *razemisiert* werden.

Es war uns wegen Materialmangel noch nicht möglich, die Versuche auf die optisch aktiven Komponenten des Hydantoin's *G* auszudehnen. Vorausgesetzt, daß *Razemisierung* ausbleibt, müßte unter Umlagerung an einem Asymmetriezentrum eine aktive Komponente des Hydantoin's *F* entstehen, bei deren Hydrolyse optisch aktives Phenylalanin gebildet wird, während aus der aktiven Komponente des Hydantoin's *G* inaktive Aminosäure resultiert. Die diesbezüglichen Versuche sind begonnen.

Bei der Durchführung dieser Untersuchung standen dem einen von uns (F. W.) Mittel des van-'t-Hoff-Fonds zur Verfügung, für deren Überlassung gedankt sei.

### Versuche.

#### I. Synthese der optisch aktiven Ester des Carbonylbisphenylalanins.

Die als Ausgangsmaterial verwendeten (+) und (—) Ester von Phenylalanin wurden nach E. Fischer<sup>7</sup> dargestellt.

(+) Phenylalanin zeigte in wässriger Lösung

$$[\alpha]_{\text{D}}^{15^{\circ}} = \frac{+0.75^{\circ} \times 6.1288}{1 \times 0.1435 \times 1.005} = +31.88^{\circ}.$$

(—) Phenylalanin zeigte in wässriger Lösung

$$[\alpha]_{\text{D}}^{15^{\circ}} = \frac{-0.65^{\circ} \times 6.1362}{1 \times 0.1117 \times 1.006} = -35.48^{\circ}.$$

Zur Darstellung der Carbonylbisphenylalaninester wurden je 1 g des (+) und (—) Phenylalaninesterchlorhydrates<sup>8</sup>, die aus den aktiven Aminosäuren dargestellt wurden, in 5 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst und in einer Kältemischung abwechselnd mit einer 2.2 n. NaOH und einer 20%igen Phosgenlösung in Toluol versetzt, bis 8 cm<sup>3</sup> der NaOH und 1 cm<sup>3</sup> der Phosgenlösung verbraucht waren. Der entstandene Ester wurde mit Benzol ausgeschüttelt und das Lösungsmittel nach dem Trocknen im Vakuum abgetrieben. Aus wässrigem Alkohol oder aus Benzol-Petroläther wurden

<sup>5</sup> P. Karrer und M. dalla Vedova, Helv. Chim. acta IX, 368 (1928).

<sup>6</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 60, 311 (1909).

<sup>7</sup> E. Fischer und W. Schoeller, A. 357. 1 (1907).

<sup>8</sup> Die Esterchlorhydrate waren optisch weitgehend gereinigt, wie die erhaltenen Drehwerte zeigen. (+) Verbdg. = 7.7°; (—) Verbdg. = 7.1°.

Verbindungen mit identischen Eigenschaften erhalten. Der aus (—) Phenylalanin dargestellte Ester ist rechtsdrehend und zeigt in alkoholischer Lösung

$$[\alpha]_{\text{D}}^{15^\circ} = \frac{+0.50^\circ \times 4.870}{1 \times 0.0721 \times 0.7988} = +42.28^\circ.$$

Für den Ester aus (+) Phenylalanin wurde in alkoholischer Lösung

$$[\alpha]_{\text{D}}^{15^\circ} = \frac{-0.48^\circ \times 4.8726}{1 \times 0.0691 \times 0.7993} = -42.35^\circ.$$

gefunden.

Jeder der Ester schmilzt bei  $142.5^\circ$  (korr.), ab  $141^\circ$  Sintern.

3.136 mg (+) Ester gaben  $0.196 \text{ cm}^3$  N bei  $22^\circ$  und  $745 \text{ mm}$ .

Ber. für  $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_5\text{N}_2$ : N 6.80%.

Gef.: N 6.96%.

Gleiche Mengen der (+) und (—) Verbindung wurden in Alkohol gelöst und das Drehungsvermögen des Gemisches untersucht; es erwies sich als inaktiv. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus wässrigem Alkohol umgelöst. F. P.  $144.5^\circ$  (korr.). Der Mischschmelzpunkt mit dem reinen Ester E vom F. P.  $145^\circ$  lag bei  $144^\circ$ .

3.710 mg Substanz gaben  $0.234 \text{ cm}^3$  N bei  $23^\circ$  und  $744 \text{ mm}$ .

Gef.: N 7.12%.

## II. Überführung der Bisester in die aktiven Hydantoine und deren Vereinigung zur inaktiven Verbindung.

Jeder der beiden aktiven Carbonylbisphenylalaninester wurde mit einem Gemisch von 1 Teil konzentrierter HCl und 1 Teil Eisessig im Ölbad  $20'$  zum Sieden erhitzt. Die nach dem Erkalten ausgefallenen Kristalle wurden aus wässrigem Alkohol umkristallisiert.

Das aus dem (+) Ester erhaltene Hydantoin schmolz bei  $205.5^\circ$  und zeigte in alkoholischer Lösung

$$[\alpha]_{\text{D}}^{15^\circ} = \frac{-1.60^\circ \times 4.8606}{1 \times 0.0463 \times 0.7973} = -210.70^\circ.$$

Das Hydantoin aus (—) Ester schmolz bei  $205.5^\circ$  und zeigte in alkoholischer Lösung

$$[\alpha]_{\text{D}}^{15^\circ} = \frac{+1.18^\circ \times 4.854}{1 \times 0.0341 \times 0.7962} = +211^\circ.$$

3.660 mg Substanz gaben  $0.274 \text{ cm}^3$  N bei  $24^\circ$  und  $745 \text{ mm}$ .

Ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$ : N 8.29%.

Gef.: N 8.26%.

Je  $0.02 \text{ g}$  der beiden optisch aktiven Hydantoine wurden in wenig Alkohol gelöst und das Drehungsvermögen zu 0 (Null)

gefunden. Nach dem Umkristallisieren des Rückstandes der Mischung aus wässrigem Alkohol wurde der F. P. der Verbindung  $229.5^{\circ}$  gefunden; diese ist also identisch mit dem Hydantoin *G*.

### III. Umlagerungsversuche an den inaktiven Carbonylbisphenylalaninen.

a) an der Säure *C* vom F. P.  $206^{\circ}$ .

0.324 g wurden in 2.5 Mol 1 n. NaOH 20 Minuten gekocht und nachher angesäuert. Die ausgefallenen Kristalle (0.32 g) zeigten ohne Umlösen den F. P.  $204.5^{\circ}$  unter Aufschäumen.

0.5 g wurden mit der gleichen Mol-Menge der NaOH  $1\frac{1}{2}$  Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Ansäuern wurden 0.47 g einer Säure erhalten, die bei  $203^{\circ}$  unter Aufschäumen schmolz.

b) an der Säure *B* vom F. P.  $181^{\circ}$ .

1 g wurde mit 2.5 Mol 1 n. NaOH 20 Minuten gekocht. Die nach dem Ansäuern ausgefallenen Kristalle (0.98 g) zeigten den F. P.  $179^{\circ}$  unter Aufschäumen.

0.3 g wurden unter den gleichen Bedingungen  $1\frac{1}{2}$  Stunden gekocht und zeigten nach dem Ansäuern ( $0.29$  g) den F. P.  $175^{\circ}$ , nach dem Umkristallisieren  $179^{\circ}$ .

Wie aus den angeführten Versuchen hervorgeht, tritt bei keinem eine nachweisbare Umlagerung ein.

### IV. Umlagerungsversuche an den inaktiven Hydantoine *F* und *G*.

a) Hydantoin *F*.

Es konnte bei keinem Versuch unter der Einwirkung von 1 Mol Alkali eine Umwandlung festgestellt werden.

Mit 1 Mol 1 n. NaOH wurde 1. bei Zimmertemperatur 3 Tage stehen gelassen; 2. 1 Stunde im Ölbad auf  $140^{\circ}$  erwärmt. Bei keinem dieser Versuche trat völlige Lösung ein, sondern das Hydantoin nahm nur eine andere Struktur an. Nach dem Ansäuern dieser halbfesten Massen wurde in einer Menge von 90—95% unverändertes Hydantoin vom F. P.  $228$ — $229^{\circ}$  erhalten.

Löst man das Hydantoin in 1 Mol  $\frac{1}{10}$  n. NaOH, so tritt zunächst klare Lösung ein. Bei längerem Stehen (2 Tage) war die Lösung zu einer steifen Gallerte erstarrt.

Hydantoine zweier verschiedener Darstellungen, die sich im F. P. nur ganz unwesentlich unterschieden, wurden unter Zugabe von Phenolphthalein mit  $\frac{1}{10}$  n. NaOH bis zur schwachen Rötung versetzt und die Lösungen nach verschiedenen Stehzeiten zur Viskositätsbestimmung verwendet.

Substanz *A*

Stehzeit in Minuten	0	7	16	30
$11^{\circ}$ C, Durchflußzeit in Sekunden	10.5	32	72	154

Bald trat so starke Gallertbildung ein, daß Messungen unmöglich wurden.

Substanz B											
Stehzeit in Minuten	0	7	30	50	60	75	90	97	120	130	215
16° C, Durchflußzeit											
in Sekunden	10	10·4	12	16	19	25	33	35·4	68	73	88·4

Es zeigt sich also zwischen den beiden Präparaten ein deutlicher Unterschied in der Geschwindigkeit der Gallertbildung, deren Ursache unbekannt ist. Aus den Gallerten beider Präparate ließ sich nach dem Ansäuern unverändertes Hydantoin *F* gewinnen.

In  $\frac{1}{20}$  n. NaOH ließ sich außer einer leichten Trübung keine Änderung der Lösung feststellen.

b) Hydantoin F. P. 171°.

Diese schon in der letzten Mitteilung beschriebene Verbindung wurde damals immer mit  $1\frac{1}{2}$  Molen Kristallwasser erhalten. Jetzt fanden wir, als größere Mengen dieses Hydantoins dargestellt wurden, daß es aus konzentrierten Lösungen in 20%iger Essigsäure in einer anderen Modifikation ohne Kristallwasser erhalten werden kann. Diese sintert nicht bei 90—100°, auch die Kristallform ist eine andere. Der F. P. ist der gleiche und liegt bei 171—172°. Die Äthylester beider Modifikationen, die wir zum Vergleich herstellten, sind identisch. Esterifiziert wurde mit Diazoäthan und aus Benzol-Petroläther umgelöst. F. P. 130°, ab 125° Sintern (korr.).

3·201 mg Substanz gaben 0·21 cm<sup>3</sup> N bei 13° und 756 mm.

Ber. für C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>: N 7·65%.

Gef.: N 7·82%.

Zur Umlagerung mit 1 n. NaOH wurden 0·5 g Substanz mit der Lauge bis zur schwachen Färbung des zugesetzten Phenolphthaleins versetzt (1 Mol verbraucht). Nach einigen Minuten Stehen in der Kälte begann die Abscheidung von Kristallen. Nach 10 Minuten langem Erhitzen am Wasserbad wurde noch 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehengelassen, dann filtriert und mit 1 cm<sup>3</sup> 1 n. NaOH gewaschen. Die Kristalle wurden mit einem Überschuß an 20%iger Essigsäure bis zur Lösung gekocht. Nach dem Erkalten fielen Kristalle aus, die bei 228—229° schmolzen (Menge 88% d. Th.). Aus der Mutterlauge dieses Hydantoins wurde in einer Menge von 10% das Hydantoin vom F. P. 176° erhalten. Ohne Erhitzen verläuft die Umlagerung langsamer. So wurde bei einem Versuch mit 0·1 g nach 24stündigem Stehen nur 50—60% der Einwage umgelagert.

Zur Umlagerung mit  $\frac{1}{10}$  n. NaOH wurden 0·303 g in der Lauge (1 Mol) gelöst. Ein Teil wurde zur Viskositätsbestimmung verwendet.

Nach Stunden	0	24	72
25° C, Durchflußzeit			
in Sekunden	6·2	6·2	6·2

Da sich keine Änderung der Viskosität zeigte, wurde  $\frac{1}{2}$  Stunde auf 100° erwärmt, wobei sich Flocken ausschieden, die weitere Messungen unmöglich machten.

Nach 8 Tagen wurde die Lösung angesäuert, zur Trockene verdampft und der Rückstand aus einer Mischung von konz. HCl und Eisessig zweimal umkristallisiert. Die in einer Menge von zirka 10—15% des Hydantoins *G* erhaltene Verbindung schmolz bei 227° (ab 223° Sintern), ist also mit dem Hydantoin *F* identisch. Neben diesem Produkt wurde noch viel unverändertes Hydantoin vom F. P. 171° erhalten. Ein anderer Teil der Lösung in  $\frac{1}{10}$  n. NaOH wurde nach 3tägigem Stehen bei Zimmertemperatur mit Essigsäure angesäuert. Die ausgefällte Verbindung schmolz bei 171°. Da sich die Gegenwart des Hydantoins vom F. P. 229° im Schmelzpunkt der obigen Fällung hätte ausdrücken müssen, ist nachgewiesen, daß nach der angegebenen Zeit noch keine Umlagerung eingetreten war.

Bei Anwendung von  $\frac{1}{20}$  n. NaOH verläuft die Umlagerung noch langsamer, denn es waren nach 8tägigem Stehen dieser Lösung bei Zimmertemperatur nur zirka 5% des angewandten Hydantoins *G* in *F* umgewandelt.

#### V. Halbverseifung der Carbonylbisaminosäureester.

Von den Versuchen mit dem Carbonylbisphenylalaninester *E* vom F. P. 145° sei einer näher ausgeführt.

0.33 *g* wurden mit 1 Mol 0.45 n. methylalkoholischer KOH unter Zugabe von Phenolphthalein bis zur Entfärbung am Wasserbad erwärmt. Nach dem Verdampfen im Vakuum wurde der Rest mit Wasser ausgekocht, [Lösung *A* und Rückstand *B*.] Die Lösung *A* wurde mit 1 n. HCl angesäuert und die Fällung 0.12 *g* abfiltriert. Sie stellt nach dem F. P. 219° (ab 196° Sintern) unreines Hydantoin *F* dar. Nach dem Umkristallisieren aus 20%iger Essigsäure wurde 0.1 *g* Hydantoin vom F. P. 223° erhalten, das im Gemisch mit reinem Hydantoin *F* vom F. P. 229° bei 227° schmolz. Auch die Mischprobe der beiden Äthylester bestätigte die Identität.

Aus der Mutterlauge des Hydantoins *F* wurde in einer Menge von 0.03 *g* eine Verbindung erhalten, die nach vorherigem Sintern bei 100° bei 170° schmolz, also mit dem Hydantoin *G* identisch schien. Der Mischschmelzpunkt mit reinem Hydantoin *G*, der bei 171° lag, bestätigt die Identität. Auch das Gemisch des Äthylesters der obigen Verbindung mit dem Ester des Hydantoins *G* zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

Das Hydantoin *G* haben wir nur bei einer Verseifung erhalten, bei den anderen haben wir wohl Anhaltspunkte dafür, daß es in dem Verseifungsgemisch enthalten ist, doch konnten wir es der geringen Menge wegen nicht genügend reinigen. Das hochschmelzende Hydantoin haben wir dagegen bei jedem Versuch unter wechselnden Bedingungen erhalten.

Der Rückstand *B* wurde mit 20%iger Essigsäure gekocht. Die so erhaltenen, bei 192° unscharf schmelzenden Kristalle haben wir noch nicht näher untersucht.

0.31 g Ester *D* vom F. P. 141.5° wurden wie oben mit methylalkoholischer KOH verseift. Nach dem Stehen der alkoholischen Lösung über Nacht hatten sich Kristalle abgeschieden, von welchen abfiltriert wurde. Die K-Bestimmung ergab sowohl für das Ester-K-Salz als auch für das K-Salz des Hydantoin's zu niedrige Werte. Auch nach dem Zersetzen dieses Niederschlages konnte keine einheitliche Verbindung isoliert werden.

Die Mutterlauge des Niederschlages wurde zur Trockene verdampft, der Rückstand mit Wasser ausgekocht. [Rückstand *A*, Lösung *B*.]

Die Lösung *B* wurde mit Essigsäure gekocht und zur Kristallisation gebracht. F. P. des Kristallisates 228°. Mischschmelzpunkt mit Hydantoin *F* 228°. Der Schmelzpunkt des mit Diazoäthan hergestellten Esters lag bei 146°, der Mischschmelzpunkt mit reinem Ester vom F. P. 148° bei 146°.

Der Rückstand *A* ergab nach dem Umlösen aus 20%iger Essigsäure eine sehr geringe Menge von Kristallen mit dem F. P. 190° (ab 178° Sintern), die wir nicht näher untersuchten.

Aus den Versuchen geht hervor, daß neben dem sicher nachgewiesenen Hydantoin noch andere Produkte entstehen, über die weitere Versuche Klarheit bringen müssen.

#### Halbverseifung des Carbonylbisglycinesters.

(Bearbeitet mit E. Kemm.)

1 g Ester wurde mit 14.05 cm<sup>3</sup> 0.43 n. methylalkoholischer KOH 35 Minuten am Wasserbad erwärmt. Die Substanz löste sich zuerst auf, bald aber bildete sich ein Niederschlag, der nach dem Stehen im Eisschrank über Nacht in einer Menge von 0.613 g auskristallisierte. Niederschlag *A*, Mutterlauge *B*. Nach der Analyse liegt in *A* das K-Salz der Hydantoin-3-essigsäure vor.

5.095 mg Substanz gaben 2.23 mg K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Ber. für C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>K: 19.8%.

Gef.: 19.65%.

0.5 g des K-Salzes wurden mit 2.3 cm<sup>3</sup> 1 n. HCl zersetzt, zur Trockene verdampft und im Soxhlet ausgeäthert. Es wurden 0.32 g einer Verbindung erhalten, die bei 193—195°, nach dem Umkristallisieren aus Alkohol + Äther bei 197—198° schmolz. Der Mischschmelzpunkt mit reiner Hydantoin-3-essigsäure lag bei 198°.

2.360 mg Substanz gaben 0.345 cm<sup>3</sup> N bei 14° und 750 mm.

Ber. für C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>: N 17.72%.

Gef.: N 17.65%.

*B* wurde nach dem Ansäuern zur Trockene verdampft und mit Wasser ausgelaugt. Die unlösliche Substanz wurde abfiltriert und zeigte nach dem Trocknen den F. P. 200° unter Zersetzung. Es liegt also scheinbar Carbonylbisglycin vor, das durch vollständige Verseifung seines Esters entstanden ist.