

derem Druck eingedampft. Hierauf wird mit heißem Alkohol zweimal ausgezogen und die alkoholische Lösung im Vakuum verdunstet. Die Säure läßt sich durch zweimaliges Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser reinigen und krystallisiert aus Alkohol in kleinen Schuppen, die bei 153–154° schmelzen.

Für die Analyse wurde das *d*-Hexaacetylheukotannin längere Zeit über Phosphorpenntaoxyd getrocknet.

$C_{26}H_{24}O_{15}$ . Ber. C 54.17, H 4.16.

Gef. » 54.31, » 4.19.

$C_{14}H_6O_9(CO.CH_3)_6$ . Ber. 44.41. Gef. 44.28.

0.2122 g in 100 ccm 50-proz. Alkohol gelöst. Drehung im 4.4-dm-Rohr bei 15° im Natriumlicht 1 13°;

$$[\alpha]_D^{15} = + 121.5^\circ.$$

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Bristol, Chem. Laborat. der Universität.

### 97. C. Harries und Irnfried Petersen: Über Versuche zur Synthese des Glycyl-aminoacetaldehyds.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 11. Februar 1910.)

Daß Amidoaldehyde in den Proteinen enthalten sein müßten, ist besonders von Loew behauptet worden; nach E. Fischers Ansicht kann dies aber nicht der Fall sein, weil man sie sonst bei der Hydrolyse solcher Stoffe infolge ihres Reduktionsvermögens müßte nachweisen können.

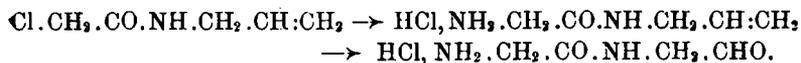
Es erschien uns daher von Interesse auf synthetischem Wege durch Kombination von einer Aminosäure mit einem Aminoaldehyd den Dipeptiden verwandte Verbindungen, die wir Peptale nennen wollen, zu bereiten, um an diesen die Eigenschaften derartiger Körper zunächst einmal kennen zu lernen und zu sehen, wie sie sich bei der Hydrolyse eigentlich verhalten.

Das Nächstliegende erschien uns, den Glycyl-aminoacetaldehyd darzustellen. Hierfür boten sich besonders zwei Wege<sup>1)</sup>. Früher ist gezeigt worden, daß aus Allylamin-Chlorhydrat in wäßriger Lösung mit Ozon das Chlorhydrat des Aminoacetaldehyds<sup>2)</sup> entsteht. Wir

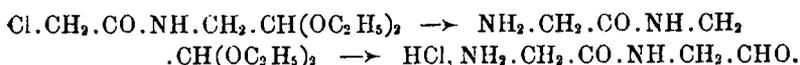
<sup>1)</sup> Ein anderer Weg ist von Neuberg angedeutet worden: diese Berichte 41, 956 [1908].

<sup>2)</sup> Harries und Reichard, diese Berichte 37, 612 [1904].

fürhten daher in das Allylamin mit Chlor-acetylchlorid und Ammoniak den Glycylrest ein und oxydierten das Glycylallylamin-Chlorhydrat mit Ozon:



Hierbei erhielten wir einen stark reduzierenden Sirup, aus dem der Aldehyd aber bisher nicht rein erhalten werden konnte, er scheint außerordentlich empfindlich zu sein. Da wir fürchteten, daß bei dieser Oxydation viel Glycylglycin entsteht und dieses die Eigenschaften des Aldehyds verdecken würde, schlugen wir noch einen zweiten Weg zur Gewinnung des Peptals ein. Wir behandelten Amino-acetal mit Chlor-acetylchlorid und Ammoniak und bereiteten so das Glycylaminoacetal, welches bei der Spaltung mit Chlorwasserstoffsäure, nach dem von E. Fischer<sup>1)</sup> beim Aminoacetal selbst früher angewandten Verfahren, ein dem vorher beschriebenen ganz ähnliches Produkt liefert:



Über die Bereitung des Amino-acetaldehyds aus Allylaminchlorhydrat und Ozon sei noch Folgendes nachgetragen: Der eine von uns hat früher in Gemeinschaft mit Reichard<sup>2)</sup> gezeigt, daß Allylaminchlorhydrat mit Ozon einen Amino-acetaldehyd liefert, der nicht identisch mit dem von E. Fischer beschriebenen Produkt ist, da er aus wäßriger Lösung ein schwer lösliches Platinat liefert. Als wir jetzt diese Befunde nachprüften, zeigte es sich, daß es uns nicht möglich war, die alten Resultate wieder zu erhalten; wir bekamen vielmehr das salzsaure Salz eines Aminoacetaldehyds, das in jeder Beziehung mit dem von E. Fischer aus Aminoacetal gewonnenen als übereinstimmend anzusprechen ist. Wir müssen dieses Resultat zunächst auf die ungenaue Protokollierung der Versuche seitens Reichards zurückführen, der zufällig Bedingungen gefunden hat, die für die Bildung des anderen Aminoacetaldehyds günstig waren, die sich aber trotz großer Mühe nicht wieder herausfinden ließen.

## Experimenteller Teil.

### I. Chloracetyl-allylamin.

11.4 g (2 Mol.) Allylamin wurden in der 15-fachen Menge absolutem Äther gelöst und unter starker Kühlung und beständigem Schütteln in 11.3 g (1 Mol.) Chloracetylchlorid, welches ebenfalls im 15-fachen Volumen absoluten Äthers aufgenommen war, tropfenweise

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 92 [1893].    <sup>2)</sup> loc. cit.

eingetragen. Von Beginn der Reaktion scheidet sich Allylaminchlorhydrat ab. Wenn alles Allylamin hinzugegeben ist, läßt man noch 2—3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, dann wird schnell vom Allylaminchlorhydrat abfiltriert und das ätherische Filtrat im Vakuum eingedampft. Es hinterblieb eine sirupdicke, farb- und geruchlose Flüssigkeit, das Chloracetyl-allylamin, in fast quantitativer Ausbeute. Das Öl wurde zweimal im Vakuum destilliert, wobei es in der mit Kältemischung gekühlten Vorlage krystallinisch erstarrte. Sdp. 110—112° unter 14 mm Druck.

0.2488 g Sbst.: 0.2704 g AgCl. — 0.1570 g Sbst.: 13.8 ccm N (19.5°, 766 mm).

$C_5H_8ONCl$ . Ber. N 10.49, Cl 26.56.

Gef. » 10.17, » 26.87.

$D_{19.5}^{19.5} = 1.1683$ ;  $n_D^{19.5} = 1.48917$ ;  $n_a = 1.48621$ ;  $n_\gamma = 1.50461$ .

Mol.-Ref. 1 $\frac{1}{2}$ . Ber. 33.55. Gef. 32.99.

Moldispersion: Ber. 0.91. Gef. 1.05.

Als Atomrefraktion für N wurden die Werte eingesetzt, die Brühl<sup>1)</sup> für das Schema  $NH(C)_2$  empfiehlt.

Wenn man, anstatt Allylamin zum Chloracetylchlorid tropfen zu lassen, umgekehrt verfährt, so scheidet sich ein Öl ab, das zwar nicht näher untersucht wurde, aber höchstwahrscheinlich das Allylaminocetylallylamin ist, indem beide Chloratome durch Allylamin ersetzt worden sind.

Glycyl-allylamin,  $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$ .

Zur Überführung des Chloracetyl-allylamins in das Aminoacetylallylamin trägt man das erstere in kleinen Portionen in etwa die 20-fache Menge konzentrierten wäßrigen Ammoniaks unter ständigem Schütteln ein, wobei man mit dem weiteren Zusatz jedesmal wartet, bis sich alles aufgelöst hat. Nach mehrstündigem Stehen bei Zimmer-temperatur fügt man genau die zur Bindung der Chlorwasserstoffsäure berechnete Menge *n*-Natronlauge hinzu und dunstet im Vakuum bei einer Badtemperatur von ca. 35° vollkommen ein. Es hinterbleibt hierbei neben Kochsalz ein gelbes Öl, welches durch mehrfaches Ausziehen mit absolutem Alkohol und Wiedereindampfen von ersterem befreit werden kann. Die Ausbeute ist dann beinahe quantitativ. Das Glycylallylamin wird zur vollständigen Reinigung im Vakuum unter möglichst geringem Druck destilliert, da es beim Fraktionieren unter 10 mm Druck Zersetzung erleidet. Es siedet unter 0.19 mm Druck (an der Ölpumpe) bei 85—91° restlos als farbloses und gleich

<sup>1)</sup> Ztschr. f. phys. Chem. 16, 505 [1895]

nach der Destillation auch geruchloses Öl über. Beim Stehen tritt ein schwach basischer Geruch auf. Bei zweimaliger Destillation aus dem Glycerinbad ergab eine mittlere Fraktion bei der Analyse folgende Werte:

0.1560 g Sbst.: 0.3060 g CO<sub>2</sub>, 0.1254 g H<sub>2</sub>O. — 0.1728 g Sbst.: 36.4 ccm N (20°, 760 mm).

C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 52.63, H 8.77, N 24.56.  
Gef. » 53.50, » 8.99, » 24.09.

$D_{20}^{20} = 1.0532$ ;  $n_D^{20} = 1.49585$ ;  $n_a = 1.49242$ ;  $n_\gamma = 1.51225$ .

Mol.-Ref. Ber. 32.31. Gef. 31.64.

Moldispersion: Ber. 1.03. Gef. 1.07.

Die Base zieht äußerst lebhaft Kohlendioxyd aus der Luft an und bildet damit ein festes Carbaminat.

Sie ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, schwerer in Essigester, fast gar nicht in Äther. Beim Stehen mit Chloroform tritt ein widerlicher, an Isonitril erinnernder Geruch auf. Die meisten Salze sind zerfließlich.

In ätherischer Lösung entsteht aber mit Pikrinsäure ein Pikrat, das sich aus Wasser gut umkrystallisieren läßt und daraus in schönen, zentimeterlangen Spießen krystallisiert. Schmp. 136—138°.

0.1483 g Sbst.: 0.2108 g CO<sub>2</sub>, 0.0544 g H<sub>2</sub>O. — 0.1272 g Sbst.: 22.6 ccm N (19°, 755 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>8</sub>N<sub>5</sub>. Ber. C 38.48, H 3.79, N 20.41.  
Gef. » 38.76, » 4.10, » 20.36.

Benzoylaminoacetyl-allylamin wird nach der Schotten-Baumannschen Methode leicht erhalten. Es krystallisiert aus 90-prozentigem Alkohol in weißen, schönen Blättchen vom Schmp. 138°.

0.1294 g Sbst. i. V. getr.: 0.3112 g CO<sub>2</sub>, 0.0766 g H<sub>2</sub>O. — 0.1334 g Sbst.: 15.4 ccm N (21°, 742 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 66.02, H 6.47, N 12.85.  
Gef. » 65.59, » 6.62, » 12.82.

Zur Oxydation mit Ozon wurde das Glycyl-allylamin mit verdünnter Salzsäure genau neutralisiert und mit einem Strom von ca. 12-prozentigem Ozon behandelt. Beim Einengen der Lösung im Vakuum hinterblieb ein brauner Sirup, der beim Anrühren mit absolutem Alkohol fest wurde. Dieses feste Chlorhydrat reduziert die Fehling'sche Flüssigkeit in der Kälte stark.

Führt man den Ersatz des Chlors im Chloracetylallylamin durch Amino statt mit wäßrigem Ammoniak mit flüssigem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr aus und verfährt zur Isolierung der Base, wie vorher beschrieben, so erhält man bei der Destillation unter 0.19 mm Druck zwei Fraktionen. Die erste siedet bei 85—91° und enthält das Aminoacetylallylamin. Die zweite siedet bei 187° und bildet ein gelbes Öl, das alsbald krystallinisch erstarrt. Wahrscheinlich liegt in diesem Produkt das Imino-diacetyl-diallylamin, NH(CH<sub>2</sub>.CO.NH.CH<sub>2</sub>.CH:CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, vor. — Die Analyse des nicht weiter gereinigten Körpers deutet darauf hin.

0.1833 g Sbst.: 0.3746 g CO<sub>2</sub>, 0.1291 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 56.9, H 8.1.

Gef. » 57.7, » 7.9.

In ätherischer Lösung liefert er ebenfalls ein festes Pikrat. Die Base wurde zunächst nicht näher untersucht.

## II. Chloracetyl-amino-acetal, ClCH<sub>2</sub>.CO.NH.CH<sub>2</sub>.CH(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

Das Aminoacetal wird zur Kuppelung mit Chloracetylchlorid in genau der vorher beschriebenen Weise behandelt. Da aber Spuren von Säure, welche infolge von Nebenreaktionen leicht entstehen können, sehr schädlich sind, leitet man in die vom ausgeschiedenen chlorwasserstoffsäuren Aminoacetal abfiltrierte ätherische Lösung trocknes Ammoniakgas ein<sup>1)</sup>. Nachher wird der Äther im Vakuum abgedunstet und das zurückbleibende farblose Öl bei ganz niederem Druck destilliert. Es siedet unzersetzt bei 80—85° unter 0.14 mm Druck und erstarrt in der Vorlage zu einem weißen Krystallbrei, dessen Schmelzpunkt bei 29—30° liegt. Es ist leicht löslich in Äther und Benzol und Wasser, Essigester, Aceton, Chloroform.

0.1441 g Sbst.: 0.2406 g CO<sub>2</sub>, 0.0988 g H<sub>2</sub>O. — 0.0992 g Sbst.: 6.4 ccm N (24°, 737.7 mm). — 0.2042 g Sbst.: 0.1404 g AgCl.

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>NCl. Ber. C 45.81, H 7.69, N 6.69, Cl 16.92.

Gef. » 45.54, » 7.67, » 7.02, » 17.00.

## Glycyl-amino-acetal, NH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CO.NHCH<sub>2</sub>.CH(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

Zur Überführung in das Aminoacetyl-aminoacetal trägt man das Chlorprodukt unter Einhaltung der beim Aminoacetyl-allylamin angegebenen Bedingungen in einen großen Überschuß an wäßrigem Ammoniak ein. Darauf wird nach mehrstündigem Stehen die Reaktionsmasse zur Trockne im Vakuum eingedampft, wobei das Chlorhydrat in weißen Drusen auskrystallisiert. Man nimmt es mit absolutem Alkohol auf, versetzt es nach dem Filtrieren mit absolutem Äther bis zur eintretenden Trübung und läßt einige Stunden bei 0° stehen, wobei das Salz als schöne, weiße Krystallmasse ausfällt. Aus der Mutterlauge kann man durch die gleiche Behandlung nochmals eine reichliche Portion gewinnen. Zur Analyse wurde das Salz im Vakuum getrocknet.

0.1308 g Sbst.: 0.2054 g CO<sub>2</sub>, 0.1018 g H<sub>2</sub>O. — 0.1334 g Sbst.: 14.7 ccm N (17°, 755 mm). — 0.1938 g Sbst.: 0.1207 g AgCl.

C<sub>8</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl. Ber. C 42.36, H 8.45, N 12.36, Cl 15.65.

Gef. » 42.83, » 8.70, » 12.72, » 15.39.

<sup>1)</sup> Hierbei wird ein kleiner Teil des Chloracetyl-amidoacetals in die Amidoverbindung umgesetzt, die als Chlorhydrat auskrystallisiert und abfiltriert werden kann.

Um aus dem Chlorhydrat die freie Base zu gewinnen, haben wir dasselbe in wenig Wasser aufgenommen, mit der berechneten Menge starkem Alkali in Freiheit gesetzt, abgehoben, mit Stangenkali getrocknet und bei einem möglichst niedrigen Vakuum aus dem Glycerinbad destilliert. Die Base siedet dann unter 0.07 mm Druck bei 107—110° als farbloses Öl über, welches in der Vorlage zu weißen, geruchlosen Kryställchen vom Schmp. 42—45° erstarrt. Sie ist leicht in Wasser, Alkohol, Benzol, schwerer in Äther löslich.

0.1190 g Sbst.: 0.2202 g CO<sub>2</sub>, 0.1046 g H<sub>2</sub>O. — 0.1230 g Sbst.: 15.8 ccm N (20.5°, 758.8 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 50.48, H 9.54, N 14.74.

Gef. » 50.47, » 9.83, » 14.44.

Das Acetal läßt sich durch verdünnte Salzsäure schon in der Kälte sehr leicht spalten, nach kurzer Zeit wird Fehlingsche Flüssigkeit stark reduziert. Dampft man das Reaktionsprodukt nach einigen Stunden Stehens vorsichtig im Vakuum zur Trockne ein, so erhält man einen bräunlichen Sirup, der ganz ähnliche Eigenschaften, wie der durch Ozonisierung aus Glycylallylamin gewonnene besitzt. Mit einer genaueren Untersuchung dieses interessanten Produktes sind wir zurzeit beschäftigt.

### 98. Richard Wolfenstein: Über Percarbonate.

(Eingegangen am 12. Februar 1910.)

In einem der letzten Hefte<sup>1)</sup> dieser Berichte veröffentlichten Riesenfeld und Reinhold eine Untersuchung über Percarbonate, in welcher sie angeben, daß es ihnen zum ersten Mal gelungen sei, annähernd reines, nämlich 90-prozentiges Kaliumpercarbonat, K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, herzustellen. Sie behaupten, daß die bisher in der Literatur<sup>2)</sup> von Constam und von Hansen als Kaliumpercarbonat angesprochenen Präparate nur 50—80-prozentig gewesen wären, und daß bisher überhaupt kein Beweis erbracht sei, daß diese Präparate wahre Percarbonate und nicht etwa vielmehr Wasserstoffsperoxyd-Additionsprodukte gewesen seien.

Auffallenderweise übersieht aber Riesenfeld hierbei vollständig, daß von Hansen in demselben Band 3 der Zeitschrift für Elektrochemie, in dem er die erste gemeinschaftliche Publikation mit Constam

<sup>1)</sup> Diese Berichte 42, 4377 [1909].

<sup>2)</sup> Constam u. v. Hansen, Zeitschr. für Elektrochemie 3, 137 [1897].