

Die Prüfung auf Hydroxylgruppen nach dem früher beschriebenen Verfahren ergab ein negatives Resultat, während bei dem einfachen Aldehyd kräftige Methan-Entwicklung eintrat.

Hydrolyse des Di-[δ -oxy-*n*-capronaldehyds].

Zur quantitativen Bestimmung der Spaltung wurden 0.1 g des Körpers in 6 ccm 2-*n*. Salzsäure gelöst und 14 Stdn. bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Dann wurde mit Natriumbicarbonat abgestumpft und aus einer Meßpipette Fehlingsche Lösung zugegeben. Es wurden 0.9 ccm verbraucht. Bei einer 16-mal schwächeren Reduktionskraft des Aldehyds als Glucose waren mindestens 65 % in die Komponenten gespalten.

367. N. D. Zelinsky und E. F. Dengin: Synthese von Oxy-amino-säuren und die Amino-säure aus Methyl-cyclopropylketon (α -Acetyl-trimethylen α).

[Aus d. Laborat. für Organ. u. Analyt. Chemie d. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 25. Juli 1922.)

Die unter den Produkten der Hydrolyse von Eiweißkörpern aufgefundenen Oxy-amino-säuren können offenbar als einzelne Glieder der komplizierten Kette des Eiweißmoleküls betrachtet werden.

Die zur Bildung von Oxy-amino-säuren von bestimmter Konstitution führende Synthese bietet insofern ein Interesse, als damit die Möglichkeit zum Vergleich der künstlich erhältlichen Amino-säuren mit den neben den Produkten der Hydrolyse von Eiweißkörpern sich vorfindenden Verbindungen gegeben wird.

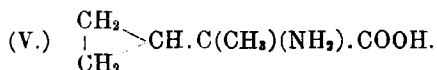
Bis jetzt sind verhältnismäßig wenige Oxy-amino-säuren bekannt. Wir wandten zur Synthese die Cyanhydrin-Methode an und gingen von Keto-alkoholen aus. Acetyl-carbinol (Acetol), Hydracetyl-aceton, β -Aceto-*n*-propyl- und γ -Aceto-*n*-butylalkohol wurden mit Cyankalium und Ammoniumchlorid unter den einfachen von Zelinsky und Stadnikoff¹⁾ angegebenen Bedingungen in Reaktion gebracht.

Auf diese Weise wurden vier Oxy-amino-säuren erhalten: 1. α -Amino- α -methyl- β -oxy-propionsäure (α -Methyl-serin) (I.), $\text{CH}_2(\text{OH}).\text{C}(\text{CH}_3)(\text{NH}_2).\text{COOH}$, 2. α -Amino- α -methyl- γ -oxy-n-valeriansäure (α -[β' -Oxy-*n*-propyl]-alanin) (II.), $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{C}(\text{CH}_3)(\text{NH}_2).\text{COOH}$, 3. α -Amino- α -methyl- δ -oxy-*n*-vale-

¹⁾ B. 39, 1722 [1906].

riansäure (α -[γ' -Oxy-*n*-propyl]-alanin) (III.), $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)\cdot\text{COOH}$, und 4. α -Amino- α -methyl- ε -oxy-*n*-capronsäure (α -[δ' -Oxy-*n*-butyl]-alanin) (IV.), $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)\cdot\text{COOH}$.

Außer diesen Oxy-amino-säuren haben wir, vom Methyl-cyclopropyl-keton (\rightarrow Acetyl-trimethylen \leftarrow) ausgehend, eine den Trimethylen-Ring enthaltende Aminosäure erhalten, die Methyl-cyclopropyl-amino-essigsäure, (α -Cyclopropyl-alanin),



Beschreibung der Versuche.

α -Amino- α -methyl- β -oxy-propionsäure (α -Methyl-serin) (I.)

ist auf zwei Wegen erhalten worden: 1. mittels der Einwirkung von Cyankalium und Ammoniumchlorid auf Acetyl-carbinol-acetat und 2. mittels der Einwirkung dieser Salze auf das Acetyl-carbinol (Acetol) selbst.

1. Das Acetyl-carbinol-acetat wurde nach Perkin¹⁾ durch Erwärmen eines Gemenges von Kaliumacetat und absolutem Alkohol im Wasserbade unter tropfenweisem Zusatz von Chlor-aceton erhalten. Ausbeute 60 % der Theorie. Sdp. unter 19 mm 82°, unter gewöhnl. Druck 174—175°.

Zu 6.5 g Cyankalium und 5.3 g Ammoniumchlorid, in 30 ccm Wasser gelöst, wurden unter Kühlung 11.5 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) Acetyl-carbinol-acetat zugegeben. Beim Schütteln ging das Acetat in Lösung. Das Ganze wurde in der Kälte 1 Stde., dann bei Zimmertemperatur 17 Stdn. sich selbst überlassen und endlich vorsichtig (40—42°) 6 Stdn. im Wasserbade erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde das gleiche Volumen rauch. Salzsäure zugegeben und mit Chlorwasserstoff gesättigt. Nach 24 Stdn. wurde mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und auf dem Wasserbade 2 Stdn. erwärmt. Dann wurde im Wasserbade zur Trockne gebracht und mit siedendem absol. Alkohol extrahiert. Der alkoholische Auszug wurde nach dem Abdampfen des Alkohols mit Wasser aufgenommen und die wäßrige Lösung mit frisch gefälltem Bleihydroxyd versetzt. Das Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff gefällt, filtriert und die Lösung im Wasserbade bis auf 30 ccm eingeeengt. Dann wurde in einen Vakuum-Exsiccator gestellt, der entstandene Sirup mit absol. Alkohol angerieben und das erhaltene weiße Pulver aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute gering: 12.6 % der Theorie.

¹⁾ Soc. 59, 786 [1891].

Durchsichtige Täfelchen, löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol. Der Schmelzpunkt der lufttrocknen Amino-säure in der zugeschmolzenen Capillare liegt bei 243° (unter Zersetzung).

0.1707 g Sbst. (bei 105—110° getrocknet): 0.2543 g CO₂, 0.1217 g H₂O. — 0.1413 g Sbst.: 14.3 ccm N (19°, 749 mm).

C₄H₉O₃N. Ber. C 40.34, H 7.56, N 11.76.

Gef. » 40.63, » 7.92, » 11.42.

Das Kupfersalz des α-Methyl-serins, (C₄H₈O₃N)₂Cu + 2 H₂O, wurde durch Kochen einer wäßrigen Lösung der Amino-säure mit Kupfercarbonat erhalten. Es krystallisiert aus Wasser in Gestalt von blauen Nadelchen, die in Wasser leicht löslich sind.

0.1241 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.0326 g CuO. — 0.1585 g Sbst. verloren bei 120°: 0.0176 g H₂O.

(C₄H₈O₃N)₂Cu. Ber. Cu 21.23. Gef. Cu 21.00.

(C₄H₈O₃N)₂Cu + 2 H₂O. Ber. H₂O 10.73. Gef. H₂O 11.10.

2. Acetyl-carbinol wurde nach Perkin (l. c.) durch Erwärmen von Acetyl-carbinol-acetat mit Wasser in Gegenwart von Bariumcarbonat erhalten. Sdp.₆₀ 55—60°. Die Synthese der Oxy-amino-säure wurde unter den Bedingungen, wie sie im voranstehenden Versuch beschrieben sind, durchgeführt. Ausbeute 41 % der Theorie. Die Krystalle wurden mit absol. Alkohol verrieben und aus Wasser umgelöst. Durchsichtige Täfelchen, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Der Schmelzpunkt der lufttrocknen Amino-säure liegt bei 243°.

Das Kupfersalz wurde wiederum durch Erwärmen der wäßrigen Lösung der Amino-säure mit Kupfercarbonat bereitet.

0.1217 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.0327 g CuO. — 0.1217 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.0322 g CuO.

(C₄H₈O₃N)₂Cu. Ber. Cu 21.23. Gef. Cu 21.47, 21.14.

Wie aus der obigen Synthese hervorgeht, stellt die beschriebene Oxy-amino-säure die α-Amino-α-methyl-β-oxy-propionsäure, das α-Methyl-serin, dar.

Die Säure ist isomer mit drei bereits bekannten Oxy-amino-säuren, und zwar: 1. mit der γ-Amino-α-oxy-*n*-buttersäure von E. Fischer¹⁾, die bei der Hydrolyse von γ-Phthalimino-α-oxy-buttersäure erhalten wurde. Diese Säure hat keinen süßen Geschmack und löst das Kupferhydroxyd nur schwer auf; sie ist wenig löslich in Alkohol, krystallisiert in Prismen und schmilzt bei 191—192°. 2. Das zweite Isomere unserer Oxy-amino-säure ist die α-Amino-γ-oxy-*n*-buttersäure, welche Sörensen²⁾ aus der Dibenzoyl-α-amino-γ-oxy-buttersäure erhalten hat. Diese krystallisiert aus 80-proz. Alkohol in Gestalt von mikroskopischen, seidenglänzenden Nadelchen, schmilzt bei 200—207°, schmeckt süß und ist leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich. 3. Das

¹⁾ B. 43, 3272 [1910].

²⁾ H. 56, 250 [1908].

dritte Isomere des α -Methyl-serins endlich stellt die Amino-oxy-isobuttersäure von Fourneau¹⁾ dar, welche aus Chlor-aceton, Blausäure und Ammoniak erhalten worden ist. Weiße Blättchen, geschmacklos, löslich in 70 Tln. kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. Zersetzt sich bei 281°, ohne zu schmelzen.

α -Amino- α -methyl- γ -oxy- n -valeriansäure
(α -[β' -Oxy- n -propyl]-alanin) (II.).

Zur Darstellung dieser Säure gingen wir vom Hydroacetyl-aceton aus, welches nach Claisen²⁾ durch Einwirkung von Acetaldehyd auf Aceton in Gegenwart von Cyankalium erhalten wurde. Nach einigen Fraktionierungen im Vakuum wurde das reine Hydroacetyl-aceton, Sdp.₁₇ 76°, isoliert.

Zu 9.75 g Cyankalium und 8.03 g Chlorammonium in 45^{ccm} Wasser wurden unter Kühlung 15.3 g Hydroacetyl-aceton ($\frac{3}{20}$ Mol.) zugegeben. Die erhaltene Emulsion wurde 1 Stde. im Schnee, dann 15 Stdn. bei gewöhnl. Temperatur stehen gelassen. Weitere Verarbeitung wie vorstehend bei Methyl-serin angegeben. Das Filtrat vom Schwefelblei wurde im Wasserbade, zum Schluß im Vakuum eingeeengt. Ausbeute 25 % der Theorie. Die Oxy-amino-säure kristallisiert aus wäßriger Lösung in Nadelchen, welche in Rosetten oder durch die ganze Masse hindurch strahlenförmig angeordnet sind. Aus wäßrigem Alkohol scheidet sich die Säure in kleinen Nadeln aus. Die im Exsiccator getrocknete Amino-säure schmilzt bei 232—233°.

0.1347 g Sbst. (bei 100° getr.): 0.2439 g CO₂, 0.1074 g H₂O. — 0.1611 g Sbst. (im Exsiccator getr.): 0.2883 g CO₂, 0.1342 g H₂O. — 0.1433 g Sbst. (bei 100 g getr.): 12.1 ccm N (17°, 746 mm).

C₆H₁₃O₃N. Ber. C 48.98, H 8.84, N 9.52.

Gef. » 49.37, 48.81, » 8.86, 9.25, » 9.60.

Kupfersalz (C₆H₁₃O₃N)₂Cu + 2H₂O: Erhalten durch Kochen der wäßrigen Lösung der Amino-säure mit Kupfercarbonat. Kristallinisch, gut löslich in Wasser und in absol. Alkohol.

0.1642 g Sbst. verloren beim Trocknen (100°) 0.0151 g H₂O. — 0.1441 g Sbst. (bei 100° getr.): 0.0313 g CuO. — 0.1491 g Sbst. (bei 100° getr.): 0.0327 g CuO.

(C₆H₁₃O₃N)₂Cu. Ber. Cu 17.88. Gef. Cu 17.36, 17.53.

(C₆H₁₃O₃N)₂Cu + 2H₂O. Ber. H₂O 9.19. Gef. H₂O 9.20.

α -Amino- α -methyl- δ -oxy- n -valeriansäure
(α -[γ' -Oxy- n -propyl]-alanin) (III.).

Bei dieser Säure gingen wir vom γ -Aceto- n -propylalkohol aus, welcher nach Lipp³⁾ dargestellt wurde. Es ist uns gelungen,

¹⁾ Bl. [4] 5, 229 [1909].

²⁾ B. 25, 3164 [1892]; A. 306, 322 [1899].

³⁾ B. 22, 1196 [1889].

die Ausbeute auf 50% zu erhöhen. Wir wollen daher auf die Reaktionsbedingungen an dieser Stelle näher eingehen: 100 g Natrium wurden in 1040 g absol. Alkohol gelöst und zu der Lösung 520 g Acetessigester zugegeben. Darauf wurden 744 g Äthylendibromid hinzugefügt und das Gemenge im Wasserbade 10 Stdn. am Rückflußkühler erwärmt. Nach der Aufnahme mit Wasser erhielten wir 800 g öligen Produktes. Darauf wurde mit Salzsäure (1240 ccm Wasser und 245 g HCl vom spez. Gew. 1.1) 16 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde mit Pottasche ausgesalzen und dann mit geschmolzener Pottasche getrocknet. Darauf wurde der Äthylalkohol im Vakuum abdestilliert. Nach der Fraktionierung im Vakuum resultierten 125 g Aceto-propylalkohol vom Sdp.₄₃ 122—123°. (Die Ausbeute von Lipp betrug 80—88 g.)

Zur Synthese der Oxy-amino-säure III. wurden 6.5 g Cyankalium, 5.15 g Ammoniumchlorid und 35 ccm Wasser verwandt, dann unter Kühlung 10.2 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) Aceto-propylalkohol hinzugefügt. Die Reaktion verlief unter den bereits beschriebenen Bedingungen. Nach der Wegnahme des Chlorwasserstoffs durch Bleihydroxyd und Ausfällen des Bleies mittels Schwefelwasserstoffs wurde das Filtrat im Vakuum-Exsiccator eingengt. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden aus verd. Alkohol umgelöst. Die Säure krystallisiert in kleinen Nadeln, löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol, Schmp. 198—200°, Geschmack säuerlich. Beim Trocknen bei 100° verliert die Säure allmählich an Gewicht; es scheint hier Lacton-Bildung vorzuliegen, obwohl es nicht gelungen ist, die Substanz bis zum konstanten Gewicht zu trocknen. Ausbeute gering, da gleichzeitig viel sirup-artige Masse entsteht.

Wie die Analyse zeigt, enthält die Amino-säure im lufttrocknen Zustande $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser.

0.1484 g lufttrockne Sbst.: 0.2529 g CO₂, 0.1195 g H₂O. — 0.1080 g lufttrockne Sbst.: 8.7 ccm N (21°, 755 mm). — 0.2461 g Sbst. (bei 100° getr.): 0.4437 g CO₂, 0.1955 g H₂O. — 0.1361 g Sbst. (bei 100—110° getr.): 11.7 ccm N (18°, 743 mm). — 0.2001 g Sbst. verloren im Exsiccator 0.0070 g. — 0.1578 g Sbst. verloren bei 100° nach 1 Stde. 0.0104 g, nach 11 Stdn. 0.0145 g, nach 30 Stdn. 0.0217 g.

C₆H₁₃O₃N. Ber. C 48.98, H 8.84, N 9.52

C₆H₁₃O₃N + $\frac{1}{2}$ H₂O. » » 46.16, » 8.97, » 8.98, H₂O 5.76.

Gef. C 46.48, 49.17, H 8.91, 8.82, N 9.07, 9.65, H₂O 3.50, 6.59, 9.18, 13.75.

Kupfersalz (C₆H₁₂O₃N)₂Cu: Beim Kochen einer wäßrigen Lösung der Amino-säure mit Kupfercarbonat resultierte ein Sirup, welcher lange nicht krystallisieren wollte. Das Ganze wurde deshalb mit absol. Alkohol aufgenommen, der Alkohol im Vakuum verdampft und der Rückstand mit absol. Äther verrieben. Das Salz wurde so

in Gestalt körniger Massen erhalten, welche sich nicht bis zum konstanten Gewicht trocknen ließen, da schon bei 110° teilweise Zersetzung erfolgte, welche Erscheinung vom Auftreten von schwarzen Inselchen begleitet war.

0.1983 g Kupfersalz verloren bei 100° 0.0120 g an Gewicht. — 0.1843 g Kupfersalz (bei 100° getr.): 0.0417 g CuO. — 0.2000 g Kupfersalz (bei 110° getr.): 0.0465 g CuO.

$(C_6H_{12}O_3N)_2Cu$. Ber. Cu 17.88. Gef. Cu 18.08, 18.57.

$(C_6H_{12}O_3N)_2Cu + H_2O$. Ber. H_2O 5.06. Gef. H_2O 6.05.

Die von uns dargestellten Oxy-amino-säuren, das α -[β - und γ -Oxy-*n*-propyl]-alanin, sind isomer unter sich und mit der von E. Fischer¹⁾ beschriebenen ϵ -Amino- α -oxy-capronsäure, welche aus der ϵ -[Benzoyl-amino]- α -oxy-capronsäure in Gestalt von mikroskopischen, farblosen Plättchen vom Schmp. 220–225° erhalten wurde. Die Fischersche Säure ist von schwach zusammenziehendem Geschmack, sie löst sich in Wasser, aber nur sehr wenig in Alkohol. Gleichfalls isomer mit dem α -[β - und γ -Oxy-*n*-propyl]-alanin ist die Monoamino-oxy-capronsäure von Levene²⁾, welche aus der Chondrosaminsäure (einer Tetraoxy-amino-capronsäure) erhalten wurde und bei 222–233° schmilzt.

α -Amino- α -methyl- ϵ -oxy-*n*-capronsäure
(α -[δ' -Oxy-*n*-butyl]-alanin) (IV.).

Zur Synthese dieser Säure gingen wir vom δ -Aceto-*n*-butylalkohol aus, welcher nach Lipp³⁾ aus Acetessigester, Trimethylen-dibromid und Natriumalkoholat erhalten wurde. Ausbeute an diesem Alkohol 36% der Theorie. Sdp. 111–113° bei 14–15 mm Druck.

Zur gekühlten Lösung von 9.8 g Cyankalium und 8.0 g Ammoniumchlorid in 45 ccm Wasser wurden 18 g ($\frac{2}{3}$ Mol.) δ -Aceto-butylalkohol zugegeben. Weitere Verarbeitung wie üblich. Ausbeute an umkrystallisiertem Produkt 20% der Theorie. Krystallisiert aus Wasser in kleinen Täfelchen. Schmp. der lufttrocknen Säure 224–226°.

0.1167 g Sbst. (im Exsiccator getr.): 0.2251 g CO_2 , 0.0978 g H_2O . — 0.1815 g Sbst. (bei 100° getr.): 0.3517 g CO_2 , 0.1546 g H_2O . — 0.1381 g Sbst. (im Exsiccator getr.): 10.3 ccm N (19.5°, 758 mm). — 0.2102 g Sbst. (bei 100° getr.): 15.6 ccm N (19°, 758 mm).

$C_7H_{15}O_3N$. Ber. C 52.17, H 9.31, N 8.69.

Gef. > 52.61, 52.85, > 9.31, 9.46, > 8.48, 8.47.

Kupfersalz $(C_7H_{14}O_3N)_2Cu + 2H_2O$: Nach dem Kochen einer wäßrigen Lösung der Amino-säure mit Kupfercarbonat und dem Einengen erhält man einen Sirup, der sich in absol. Alkohol auflöst.

¹⁾ B. 42, 4878 [1909]. ²⁾ C. 1915, II 155. ³⁾ A. 289, 181 [1896].

Beim Verdampfen des Alkohols bleibt ein blaues, krystallinisches Pulver zurück.

0.1382 g Kupfersalz verloren bei 100° 0.0109 g H₂O. — 0.2268 g Kupfersalz verloren bei 105° 0.0193 g H₂O. — 0.1159 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.0245 g CuO. — 0.1249 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.0261 g CuO.

(C₇H₁₄O₃N)₂Cu. Ber. Cu 16.58. Gef. Cu 16.89, 16.70.

(C₇H₁₄O₃N)₂Cu + 2H₂O. Ber. H₂O 8.58. Gef. H₂O 7.89, 8.51.

Methyl-cyclopropyl-amino-essigsäure
(α-Cyclopropyl-alanin) (V.).

Zur Darstellung dieser Säure gingen wir vom Acetyl-trimethylen aus, welches nach Wagner¹⁾ aus dem Chlorid des γ-Aceton-propylalkohols erhalten wurde. Das Chlorid, CH₃.CO.CH₂.CH₂.CH₂.Cl, (Sdp.₂₀ 71—72°) wurde in kleinen Portionen zu dem zu Pulver verriebenen Ätzkali zugegeben. Dann wurde Wasser hinzugefügt und auf schwachem Feuer 2 Stdn. erwärmt. Dann wurde abdestilliert, das Acetyl-trimethylen mittels Pottasche ausgesalzen und mit geschmolzener Pottasche getrocknet. Nach dem Fraktionieren wurden aus 166 g Chlorid 70 g Acetyl-trimethylen vom Sdp. 113° erhalten. Ausbeute 60% der Theorie.

Es wurden verwandt: 8.4 g Acetyl-trimethylen, 6.5 g Cyanalkalium, 5.15 g Ammoniumchlorid und 30 ccm Wasser. Das Ganze wurde 20 Stdn. auf der Maschine geschüttelt und dann mit Äther ausgezogen. Das nach dem Verjagen des Äthers zurückgebliebene Nitril wurde im Wasserbade mittels Salzsäure hydrolysiert. Schon in der Wärme schieden sich einige Krystalle aus, und beim Abkühlen erfolgte die Krystallisation durch die ganze Masse hindurch. Das Salz der Amino-säure wurde mit heißem absol. Alkohol ausgezogen und im Vakuum über Ätzkali getrocknet. Wie die Analyse zeigte, lag hier das chlorwasserstoffsäure Salz der Amino-säure vor.

0.0945 bzw. 0.1595 g Sbst. (über Ätzkali getr.) verbrauchten 5.82 bzw. 9.78 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat-Lösung. — 0.1580 g Sbst.: 11.9 ccm N (17°, 749 mm).

C₆H₁₂O₂NCl. Ber. Cl 21.95, N 8.45.
Gef. „ 21.88, 21.76, „ 8.56.

Nach dem Kochen dieses Salzes mit Bleioxxydhydrat und Fällen mit Schwefelwasserstoff wurde die freie Amino-säure in Gestalt einer weißen, krystallinischen Masse erhalten. Beim Umkrystallisieren aus Wasser fällt die Säure in Nadeln aus, die leicht löslich in Wasser

¹⁾ Z. 30. 261 [1898].

und Alkohol sind. Die Säure schmeckt ziemlich süß und riecht deutlich nach Milch. Schmp. (in der zugeschmolzenen Capillare) 273 — 275°, ohne merkliche Zersetzung. Schon bei 110° fängt die Säure, ohne sich zu zersetzen, zu sublimieren an, so daß das Trocknen bis zum konstanten Gewicht unmöglich ist. Dies Verdampfen der Säure wird besonders bei 125° merklich, wobei sich die Oberfläche der Krystalle mit einer watte-artigen Schicht bedeckt.

0.2549 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.5199 g CO₂, 0.1953 g H₂O. — 0.1293 g Sbst. (bei 125° getr.): 12.6 ccm N (18°, 752 mm). — 0.2083 g lufttrockne Sbst.: 19.2 ccm N (18°, 745 mm).

C₆H₁₁O₂N. Ber. C 55.81, H 8.52, N 10.85.

Gef. » 55.68, » 8.51, » 11.07, 10.38.

Kupfersalz (C₆H₁₀O₂N)₂Cu + 2H₂O: Nach dem Erwärmen der wäßrigen Lösung der Amino-säure mit Kupfercarbonat fallen beim Einengen des Filtrates blauviolette Täfelchen des Kupfersalzes aus.

0.1162 g des Salzes verloren bei 125° 0.0125 g H₂O. — 0.1757 g des Salzes verloren bei 120° 0.0173 g H₂O. — 0.1037 g des Salzes (bei 125° getr.): 0.0260 g CuO.

(C₆H₁₀O₂N)₂Cu. Ber. Cu 19.90. Gef. Cu 20.03.

(C₆H₁₀O₂N)₂Cu + 2H₂O. Ber. H₂O 10.12. Gef. H₂O 10.75, 9.84.

Das von uns im Voranstehenden bezüglich einiger Oxy-amino-säuren mitgeteilte Material dürfte vielleicht für die Beantwortung der Frage nach der chemischen Natur der bei der Hydrolyse von Proteinverbindungen auftretenden Produkte nicht ohne Nutzen sein.

368. A. Bernton: Diphenyl-phosphorsäure, ein Reagens auf Aminogruppen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Univers. Stockholm.]

(Eingegangen am 21. August 1922.)

Gelegentlich einiger Versuche über die Kupplung von Phosphorsäure mit Amino-säuren, die ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. H. v. Euler ausführte, habe ich gefunden, daß wir in der Diphenyl-phosphorsäure ein allgemeines Reagens auf Aminogruppen besitzen, welches auch bei der Isolierung von Aminoverbindungen oft gute Dienste leisten dürfte. Ich möchte deshalb, obwohl die Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist, schon jetzt einiges darüber mitteilen.

Um Phosphorsäure mit Glykokoll zu kuppeln, versetzte ich in Benzol suspendiertes Glykokoll-kupfer mit der äquivalenten