

Verbindungen von Aminosäuren und Ammoniak.

VIII. Mitteilung.

Von

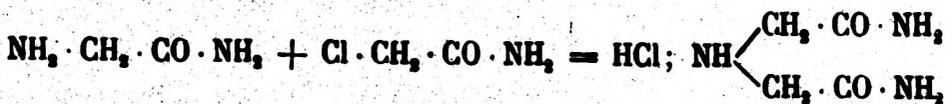
Peter Bergell.

(Der Redaktion zugegangen am 27. Mai 1916.)

In den früheren Mitteilungen war die Darstellung von zwei Dipeptidamiden beschrieben, dem Glycyl-d-l-Leucinamid und dem d-l-Alanylleucinamid. Diese Stoffe sind nur schwierig in größerer Menge erhältlich. Bei der leichten Zugänglichkeit des Glycinamids erschien es dagegen leichter, Amide von Dipeptiden zu bereiten, in denen Glycinamid mit einer anderen Aminosäure peptidartig verknüpft ist. Es ließen sich nun auch die neuen Verbindungen α -Bromisovalerylglycinamid, α -Bromisocapronylglycinamid und α -Brompropionylglycinamid in guter Ausbeute erhalten und sind sie jedenfalls leichter zu gewinnen als Brompropionylleucinamid und Chloracetylleucinamid, die Vorstufen der bisher erhaltenen Dipeptidamide. Bei der Amidierung jener neuen Verbindungen gestaltete sich der Verlauf der Reaktion jedoch ungünstiger. Obgleich das Brompropionylglycinamid sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit wässrigem Ammoniak völlig umsetzt, gelang es selbst bei Vermeidung aller Temperatursteigerungen nicht, ein reines Alanylglycinamid zu erhalten. Als teilweise Ursache zeigte sich die Bildung von kleinen Mengen 6-Methyl-2,5-Diketopiperazin, des Alanylglycinanhydrids, das wie die folgenden Anhydride isoliert werden konnte. In größerer Menge bildet sich bei der entsprechenden Reaktion 6-Isobutyl-2,5-Diketopiperazin, das Leucylglycinanhydrid, aus α -Bromisocapronylglycinamid und wässrigem Ammoniak, ferner Valylglycinanhydrid aus α -Bromisovalerylglycinamid und alkoholischem Ammoniak. Die größte

Ausbeute an Anhydrid aber erhält man bei der Bildung von Glycinanhydrid aus Chloracetyl-glycinamid beim Behandeln mit wässerigem Ammoniak. Es steht dies im Gegensatz zu dem Verlauf der Amidierung von Chloracetyl-leucinamid und Brompropionylleucinamid, bei der die Neigung zur Anhydridbildung nicht so groß ist, daß sie die Entstehung des Dipeptidamids irgendwie hindert. Außer der Bildung der Anhydride scheinen aber noch andere Momente wie die leichtere Verseifbarkeit der Säureamidbindung und die geringe Krystallisationskraft des entstehenden Dipeptidamidsalzes obige Synthesen zu stören.

Im Anschluß an diese Versuche wurde eine Reaktion aufgefunden, die vielleicht für diese Aufgaben weiterhin wichtig sein kann. Läßt man freies Glycinamid oder besser Glycinamidcarbonat in wässerig alkoholischer oder auch rein wässriger Lösung auf Chloracetamid einwirken, so entsteht in leidlicher Ausbeute eine Verbindung, die angesprochen werden muß als das Chlorhydrat des bereits bekannten¹⁾ Iminodiacetamids, des Biamids der Iminodiessigsäure



Die Verbindung ist dem in der allerersten Mitteilung beschriebenen Reaktionsprodukt aus Dichlordiacetamid und Ammoniak isomer und äußerst ähnlich, wie auch ihre Benzoyl-

verbindung $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} - \text{N} \begin{cases} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \end{cases}$ dem als Benzoyl-

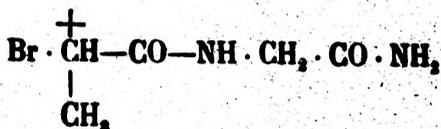
diglycinimid (richtiger Benzoyldiglycylamid) benannten Körper sehr ähnlich ist. Die Resultate der Spaltung der neuen Benzoylverbindung scheinen jedoch wesentlich andere zu sein wie bei jenem Produkt. Der genaue und vollständige Vergleich beider Verbindungen ist noch nicht abgeschlossen. Es ist zu hoffen, daß die neue Reaktion zwischen einem α -Halogenfettsäureamid und einem Monoaminosäureamid sich weiter ausbauen läßt. Die entstehenden Verbindungen, welche Derivate der Iminodi-

¹⁾ Vgl. Jongkees Chemisches Zentralblatt 1908 II, S. 1997/98. Iminodiessigsäure und einige ihrer Derivate.

essigsäurereihe sind, verkuppeln sich scheinbar leicht mit Halogenfettsäureresten. Wenigstens wurde das α -Bromisocapronyliminodiacetamid aus Bromisocapronylbromid und Iminodiacetamid unter Verwendung von Natriumbicarbonat in gleicher Weise wie der obige Benzoylkörper dargestellt. Eventuell gelangen wir hierdurch zu Peptidamiden, welche am tertiären Stickstoffatom ein Fettsäureamid tragen. Wie weit derartigen Reihen von Verbindungen physiologische Bedeutung zukommt, bleibt allerdings abzuwarten.

Experimenteller Teil.

α -Brompropionylglycinamid.



55 g salzsaures Glycinamid werden in 100 g Wasser gelöst und auf -3° abgekühlt. Es werden 60 ccm 25%ige NaOH langsam zugefügt, wobei die Temperatur nicht über 0° steigt. Nunmehr werden in kleinen Portionen 30 g Brompropionylbromid in die -4° kalte Flüssigkeit unter lebhaftem Schütteln eingetragen. Die ganze Reaktion wird zwischen -4° und $+4^\circ$ ausgeführt. Darauf werden unter weiterer Kühlung noch 20 ccm 25%ige NaOH eingetragen und portionsweise 20 g Bromid zugefügt. Am Schluß wurden nochmals 20 ccm 25%ige NaOH eingetropft. Die ganze Reaktion nimmt $1\frac{1}{2}$ Stunden in Anspruch. Schon nach Zufügen der ersten 30 g Bromid beginnt Krystallisation, die sich schnell vermehrt. Nachdem aller Geruch nach Bromid verschwunden und ein leichter Blausäuregeruch bemerkbar ist, wird die harte Krystallmasse scharf abgesogen, die feucht 43 g wiegt. Aus dem weiter gekühlten Filtrat scheiden sich noch 1,2 g ab. Die vereinigten Niederschläge werden aus der $3\frac{1}{2}$ fachen Menge Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 23 g = ca. 50% der Theorie.

Der Schmelzpunkt wurde zuerst bei $158-159^\circ$ gefunden. Nach weiterem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol steigt er

auf 162° (unkorr.), wobei er konstant bleibt. Aus heißem Alkohol krystallisiert die Verbindung bei sehr langsamem Erkalten in herrlichen mehrere Millimeter langen Prismen und Rhomboedern und ist sie ihrer Krystallisationskraft nach die schönste der hier beschriebenen vier analogen Verbindungen des Glycinamids. Sie ist unlöslich in kaltem wie siedendem Äther, gut löslich in heißem Aceton und Essigester, aus welchen Lösungsmitteln sie beim Abkühlen wieder fast völlig auskrystallisiert. In Tetrachlorkohlenstoff und Benzol ist sie unlöslich. Sie ist krystallwasserfrei und wurde zur Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,1556 g Substanz gaben 17,8 ccm N (15° ; 758 mm)

0,1521 „ „ „ 0,1591 g CO_2

0,1521 „ „ „ 0,0610 „ H_2O

$\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_2\text{Br}$. Mol. 209.

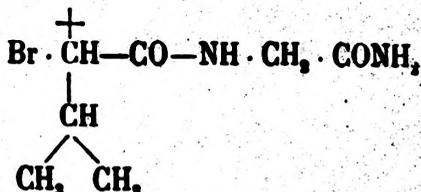
Berechnet: C = 28,70% H = 4,30% N = 13,39%

Gefunden: C = 28,53% H = 4,45% N = 13,36%

Das Brompropionylglycinamid wird von kaltem wässrigen 25%igen Ammoniak auf die Dauer leicht gelöst. Bei zwei-tägigem Stehen genügt die sechsfache Menge Ammoniaklösung, um alles Ausgangsmaterial verschwinden zu lassen. Hierbei entsteht auch nur wenig, höchstens 10% der Theorie, Alanyl-glycinanhydrid und eine entsprechende Menge Bromammon. Dies ergab eine Reihe von Versuchen, darunter auch solchen, bei denen nur bei gewöhnlicher Temperatur gearbeitet wurde. Es gelang jedoch nicht, das erwartete Dipeptidamidbromhydrat krystallin zu erhalten. Bei der weiteren Verarbeitung der Lösung mit Bromcapronylbromid in gewohnter Weise wurden krystalline Verbindungen erhalten. Dieselben müssen jedoch nach der Analyse Gemische sein von Bromcapronylalanyl-glycinamid und Bromcapronsäureamid, welches letzteres auch als Nebenprodukt isoliert wurde. Das Alanyl-glycinamid scheint daher äußerst leicht verseifbar zu sein. Bei der schönen Krystallnatur des Brompropionylglycinamids und seiner leichten Umsetzung durch wässriges Ammoniak dürfte es jedoch lohnend sein, weitere Methoden zu erproben, um aus ihm Polypeptidamide zu gewinnen.

Der bei den vielfachen Versuchen, das Brompropionylglycinamid in das Alanylglycinamid zu verwandeln, in geringer Menge (10—15% der Theorie) erhaltene unlösliche Körper zeigte alle Eigenschaften des von Fischer und Otto (Chem. Ber., Bd. 36, S. 2106 usw.) zuerst beschriebenen Glycylalanin-anhydrids. Die Substanz wurde jedoch nicht analysiert.

α -Bromisovalerylglycinamid.

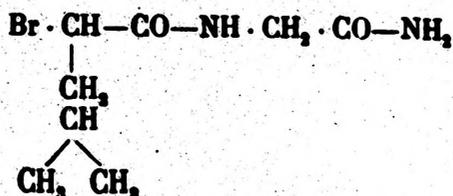


3,0 g salzsaures Glycinamid werden in 27 ccm N.-NaOH von 0° gelöst und 4,8 g Bromisovalerylbromid eingetragen. Man läßt vorübergehend die Temperatur auf 10 bis 15° steigen. Beim Abkühlen krystallisiert die Verbindung aus. Sie wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über Kalk getrocknet. Sie ist krystallwasserfrei und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol, aus dem sie sich in prismatischen Krystallen abscheidet, im Kapillarröhrchen erhitzt bei 134° (unkorr.) Bei den wiederholten Darstellungen wird analog der beim Brompropionylbromid gegebenen Vorschrift gearbeitet, nur kann die Reaktion infolge der größeren Beständigkeit des Bromvalerylglycinamids bei etwas höherer Temperatur durchgeführt werden. Die Ausbeute betrug meist gegen 40% der Theorie. Die neue Verbindung ist in Wasser schwer löslich, in heißem Alkohol leicht löslich. In Essigester, Äther und Aceton ist sie schwer löslich, in Tetrachlorkohlenstoff und Benzol scheinbar unlöslich. Zur Analyse wurde im Vakuum über H₂SO₄ getrocknet.

0,2014 g Substanz gaben nach Carius 0,1610 g AgBr
 0,1715 „ „ „ 17,4 ccm N (19°; 762 mm)
 0,1583 „ „ „ 0,2057 g CO₂ und 0,0827 g H₂O.

C₇H₁₁O₂N₂Br. Mol. 237.

Berechnet: C 35,44% H 5,48% N 11,81% Br 33,79%
 Gefunden: C 35,43% H 5,80% N 11,73% Br 34,01%

α -Bromisocapronylglycinamid

10 g Bromisocapronylbromid werden mit 2 Mol. Glycinamid in der gleichen Weise wie bei der Darstellung des Brompropionylglycinamids geschildert bei einer Temperatur von -4 bis $+2^\circ$ zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsprodukt scheidet sich gleichfalls sofort in Form mikroskopischer verfilzter Nadeln aus in einer Ausbeute von 10 g. Die getrocknete Substanz schmilzt im Kapillarröhrchen erhitzt bei $99-100^\circ$. Aus der mehrfachen Menge verdünnten Alkohols umkrystallisiert scheiden sich wieder 8 g Krystalle ab, die nunmehr bei $100-102^\circ$ schmelzen. Die Substanz verliert auch beim Trocknen im Vakuum bei $60-70^\circ$ kein Wasser. Zur Analyse wurde sie im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet.

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$. Mol. 251.

0,1622 g Substanz gaben 0,2277 g CO_2 u. 0,0876 g H_2O

0,1654 „ „ „ 15,6 ccm N (15° ; 753 mm)

0,2000 „ „ „ 0,1518 g AgBr nach Carius.

Berechnet: C = 38,24% H = 5,97% N = 11,15% Br = 31,87%

Gefunden: C = 38,28% H = 6,04% N = 11,00% Br = 32,25%

Die Verbindung ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem Alkohol leicht löslich. In Essigester und Aceton ist sie löslich, unlöslich in Äther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

Das Bromisocapronylglycinamid wird von wässrigem 25%igen Ammoniak, besonders bei einer Temperatur von 40° und darüber bei längerer Einwirkung umgesetzt.

Chloracetylglycinamid

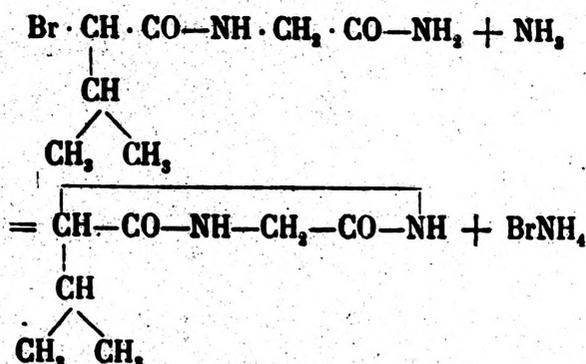
Nach den bei den bisherigen Verbindungen gemachten Beobachtungen gelang es; auch die bereits beschriebene Synthese des Chloracetylglycinamids soweit zu verbessern, daß die Verbindung sich bei der Darstellung sofort krystallin abscheidet. 100 g salzsaures Glycinamid werden mit 75 ccm Wasser über-

Berechnet: C = 42,10% H = 5,26% N = 24,56%

Gefunden: C = 42,43% H = 5,23% N = 24,45%

Das Filtrat von den 2,5 g rohen Glycinanhydrids wird im Vakuum zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird in 6 ccm Wasser gelöst und mit 20 ccm Alkohol versetzt. Es krystallisiert eine Menge von 4,5 g aus, die nach nochmaligem Umkrystallisieren noch 1,1 g beträgt. Die Krystalle sintern im Kapillarröhrchen erhitzt ab 190° und schmelzen bei 195—196° zu einem braunen Öl. Ihre wässrige Lösung zeigt die rote Biuretreaktion der Amide von Aminosäuren. Eine Stickstoffanalyse ergab den ungefähr auf salzsaures Glycylglycinamid stimmenden Wert. Völlig rein war die Substanz sicher nicht.

Valylglycinanhydrid aus Bromisovalerylglycinamid.



Das Bromisovalerylglycinamid wird durch wässriges Ammoniak äußerst schwer angegriffen. Auch nach tagelangem Stehen bei 15° oder 40° ist die Substanz fast unverändert wieder gewinnbar. Mit der 4- bis 5fachen Menge absoluten alkoholischen Ammoniaks im geschlossenen Rohr erhitzt wird sie dagegen umgesetzt und amidiert, respektive in das Anhydrid verwandelt. Nach 6 Stunden bei 104° ist die Umsetzung noch unvollständig, bei 115—122° fast vollständig. Die Produkte aus mehreren Versuchen wurden getrocknet und ließen sich in einen wasserschwerlöslichen und wasserleichtlöslichen Teil trennen.

Der wasserschwerlösliche Teil ergab nach dem Umkrystallisieren ziemlich reines Valylglycinanhydrid.

Die Verbindung ist aus heißem Wasser und verdünntem Alkohol umkrystallisierbar. Im Kapillarröhrchen erhitzt schmolz

sie bei 245° (unkorr.). Beim schnellen Abkühlen schied sie sich aus heißem Wasser in winzigen Nadeln ab. Krystallwasser wurde nicht gefunden.

Zur Analyse wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

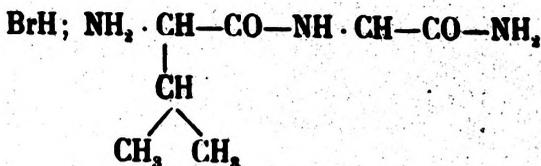
0,1423 g Substanz gaben 21,7 ccm N (18°; 767 mm)
 0,1671 „ „ „ 0,3303 g CO₂ und 0,1181 g H₂O.

C₇H₁₃O₂N₂. Mol. 156.

Berechnet: C = 53,84% H = 7,69% N = 17,95%

Gefunden: C = 53,90% H = 7,85% N = 17,83%

Valylglycinamid.



Der wasserleichtlösliche Teil, der bei der Amidierung des Bromisovalerylglycinamids erhalten wird, wird zur Trockne gebracht, in der vierfachen Menge heißen Alkohols gelöst und nach dem Erkalten mit wenig Äther versetzt und längere Zeit aufbewahrt. Es krystallisiert in mikroskopischen Krystallen eine Substanz aus, die im Kapillarröhrchen erhitzt bei 223° (unkorr.) schmilzt. Zur Analyse wurde bei 100° getrocknet.

C₇H₁₀O₂N₂Br. Mol. 254.

0,1571 g Substanz gaben 0,1957 g CO₂ u. 0,0943 g H₂O
 0,1560 „ „ „ 22,0 ccm N (15°; 755 mm; 33% ige KOH.

Ein reichlicher Gehalt von freiem Halogen war nachweisbar.

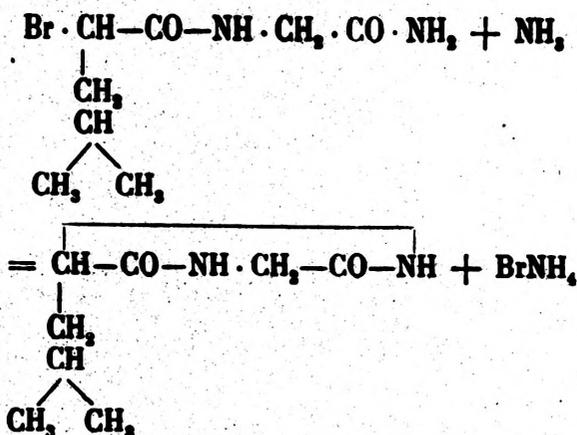
Berechnet: C = 33,07% H = 6,59% N = 16,53%

Gefunden: C = 33,90% H = 6,79% N = 16,43%

Die Verbindung gibt eine rein zwiebelrote Biuretreaktion.

Es liegt demnach noch nicht völlig reines bromwasserstoffsäures Valylglycinamid vor.

Leucylglycinanhydrid aus Bromisocapronylglycinamid.



Bromisocapronylglycinamid steht bezüglich seiner Angreifbarkeit durch wässriges Ammoniak zwischen Bromvalerylglycinamid und Brompropionylglycinamid.

Die Amidierung wurde mit wässrigem Ammoniak im verschlossenen Gefäß bei 40° durchgeführt und nahm mehrere Tage in Anspruch. Darauf wurde im Vakuum zur Trockne verdampft und ein in Wasser schwerlöslicher Anteil isoliert, der ungefähr 20% der Theorie beträgt, wenn alles Amid in Anhydrid übergeführt wäre.

Die Verbindung krystallisiert beim schnellen Abkühlen in winzigen, wollig zusammen liegenden Nadeln, beim langsamen Erkalten in prismatischen Krystallen aus heißem Wasser oder Alkohol krystallwasserfrei aus. Im Kapillarröhrchen erhitzt schmolz sie bei 240—242° (unkorr.), nachdem sie schon etwas vorher sinterte. Zur Analyse wurde sie aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,1579 g Substanz gaben 22,2 ccm N (18°; 768 mm)

0,1572 " " " 0,3218 g CO₂ u. 0,1167 g H₂O.

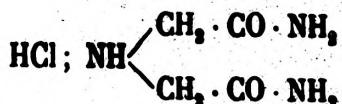
C₉H₁₄O₂N₂. Mol. 170.

Berechnet: C = 56,47% H = 8,23% N = 16,47%

Gefunden: C = 55,83% H = 8,25% N = 16,48%

Die Verbindung gleicht demnach dem von Fischer und Brunner (Liebig's Annalen der Chemie 340, 123 usw.) zuerst beschriebenen Leucylglycinanhydrid.

Iminodiacetamidchlorhydrat.



1. 10 g salzsaures Glycinamid werden fein gepulvert und mit 100 ccm Alkohol übergossen. Darauf werden unter Schütteln 10 ccm 20%iger Natronlauge tropfenweise zugefügt, bis alles Glycinamidchlorhydrat gelöst und umgesetzt ist. Ohne vom ausgefallenen Kochsalz abzufiltrieren, werden 8,5 g Chloracetamid zugefügt, die bei wiederholtem Schütteln bald fast völlig in Lösung gehen. Nach 24 Stunden wird filtriert und das Filtrat bei gewöhnlicher Temperatur, zuletzt über Schwefelsäure eingedunstet und getrocknet. Der rein weiße Rückstand wird gepulvert, mit 50 ccm 96%igem Alkohol gesiedet und zunächst 20 Tropfen konzentrierte Salzsäure und darauf tropfenweise Wasser zugefügt, bis der Hauptteil in Lösung gegangen ist. Das Filtrat läßt bis zum anderen Tage einen krystallinen Niederschlag fallen, der zunächst 4½ g beträgt. Er wird in gleicher Weise nochmals umkrystallisiert und scheidet sich nunmehr in derben Krystalldrusen ab, deren Menge 2 g betrug. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure schmilzt die Verbindung im Kapillarröhrchen erhitzt bei 230—240° unscharf unter Zersetzung. Die Substanz schmeckt säuerlich bitterlich. Sie ist in Wasser leicht löslich und in Alkohol und den meisten wasserfreien Lösungsmitteln unlöslich. Das Produkt dieser Darstellung war noch nicht völlig rein.

2. 11 g salzsaures Glycinamid werden mit 8,4 g Natriumbicarbonat verrieben und mit 100 ccm 75—80%igem Alkohol geschüttelt, bis Umsetzung erfolgt ist. Zum Filtrat werden 9 g Chloracetamid zugefügt, die sich zum größten Teil lösen. Nach 12stündigem Stehen ist ein krystallinischer Niederschlag von ca. 3 g ausgeschieden, der im wesentlichen aus Chloracetamid zu bestehen schien. Niederschlag und Flüssigkeit werden zusammen auf dem Wasserbade eingedampft, wobei nur sehr wenig Ammoniak entweicht. Der Rückstand wird fein gepulvert und in ca. 40 ccm siedenden 96%igen Alkohols eingetragen, wobei tropfenweise ca. 5 g Wasser zugefügt werden.

Es wird filtriert und zum Filtrat etwas konzentrierte Salzsäure und einige Tropfen Wasser gegeben. Nach 20 stündigem Stehen haben sich ca. 3 g Krystalle abgeschieden, die, nachdem sie getrocknet, nochmals aus 85%igem Alkohol umkrystallisiert werden. Zum Filtrat werden wieder einige Tropfen Wasser, aber keine HCl gegeben. Die Verbindung krystallisiert in mehrere Millimeter langen, völlig geraden Spießen und Balken, die sich zu großen Rosetten und Fächern zusammenlagern. Sie ist krystallwasserfrei und wurde zur Analyse im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet. Der Schmelzpunkt wurde bei 234—236° (unkorr.) gefunden.

0,1924 g Substanz gaben 0,1664 g AgCl
 0,1598 „ „ „ 0,1675 „ CO_2 u. 0,0864 g H_2O
 0,1651 „ „ „ 35,5 ccm N (16°; 753 mm)
 $C_4H_{10}O_2N_4Cl$. Mol. 167,5.

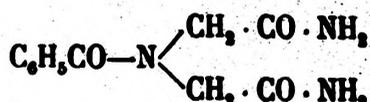
Berechnet: C = 28,65% H = 5,97% Cl = 21,06% N = 25,09%
 Gefunden: C = 28,58% H = 6,0% Cl = 21,03% N = 24,88%

2. Die Reaktion verläuft in fast gleicher Weise, wenn man in wässriger Lösung arbeitet.

11 g salzsaures Glycinamid werden mit 8,4 g Natriumbicarbonat verrieben und mit 50 ccm Wasser übergossen und geschüttelt. Es entweicht reichlich Kohlensäure. Nach Lösung werden 9,5 g Chloracetamid eingetragen, die sich zum großen Teil bald lösen. Nach 24 Stunden besteht wieder ein Niederschlag, dessen Menge auf ca. 3,5 g bestimmt wurde. Lösung und Niederschlag werden auf dem Wasserbade eingedampft, wobei sofort völlige Lösung beim Erwärmen eintritt. Es wird unter ganz geringer Ammoniakentwicklung zum Sirup eingedampft, der beim längeren Stehen erstarrt. Aus 70 Alkohol und 15 g Wasser umkrystallisiert, wobei zum Filtrat 3 ccm starke Salzsäure zugeführt werden. Nach 24 Stunden sind ca. 2,5 g krystalliner Substanz von den verlangten Eigenschaften auskrystallisiert, die sofort wieder in gewohnter Weise aus ca. 85%igem Alkohol ohne Zufügung von Salzsäure umkrystallisiert werden. Die Ausbeute bei verschiedenen Darstellungen war stets gegen zwei Gramm noch nicht völlig reiner Substanz. Die Reaktion geht demnach auch in wässriger Lösung vor sich

und setzt sich Glycinamidcarbonat und Chloracetamid zu salzsaurem Iminodiacetamid um. Auffällig ist die Beständigkeit des Glycinamidcarbonats, jedoch ist auch die Krystallisationskraft des neuen Chlorhydrats außerordentlich groß und liegen die Löslichkeitsverhältnisse zwecks Abtrennung von den Salzen günstig. Weitere Versuche zur Hebung der Ausbeute sind im Gange.

Benzoyliminodiacetamid.



2,0 g salzsaures Iminodiacetamid werden in 7 ccm Wasser gelöst und mit einer Aufschwemmung von 1,2 g Natriumbicarbonat in 8 ccm Wasser versetzt. Es wird mit Eiswasser gut abgekühlt und unter stetem Schütteln abwechselnd ca. $1\frac{1}{2}$ Molekül = 1,2 g Natriumbicarbonat und 1,1 Molekül = 1,6 g Benzoylchlorid hinzugegeben. Dabei verschwindet der Geruch des Säurechlorids schnell. Die Benzoylierung war bei Anwendung obiger Mengen in $\frac{1}{4}$ Stunde fast beendet. Es scheidet sich ein voluminöser weißer Niederschlag ab, der die Flüssigkeit erfüllt. Es wird abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und scharf abgepreßt. Das Filtrat wird nochmals mit der gleichen Menge Benzoylchlorid wie beschrieben zur Reaktion gebracht. Die erhaltenen Niederschläge werden vereinigt, mit kaltem Wasser gewaschen und nach dem Erkalten einmal aus heißem Alkohol umkrystallisiert, aus dem die Verbindung beim Erkalten als rein weiße Masse sich abscheidet, die aus mikrokristallinen Nadeln, die sich garbenartig vereinen, besteht. Im Kapillarröhrchen erhitzt schmolz die Substanz bei 225—227° (unkorr.). Ausbeute ca. 2 g. Die Substanz ist in heißem Alkohol löslich, schwerlöslich in Äther, Aceton und Benzol. Zur Analyse wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

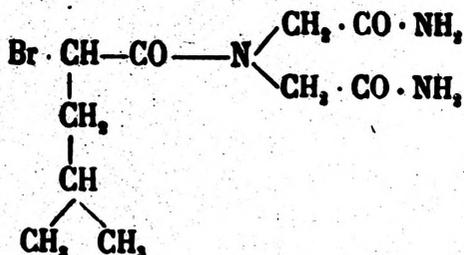
$\text{N}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2$. Mol. 235.

0,1022 g Substanz gaben 15,8 ccm N (22°; 760 mm)

0,1384 „ „ „ 0,2823 g CO_2 und 0,0697 g H_2O .

Berechnet: C = 56,17% H = 5,53% N = 17,87%

Gefunden: C = 55,70% H = 5,60% N = 17,61%

α -Bromisocapronyliminodiacetamid

Bromisocapronylbromid wird in derselben Weise wie beim vorstehenden Benzoylkörper beschrieben mit Iminodiacetamidcarbonat zur Reaktion gebracht. Als Ausgangsmaterial dienten 2 g Iminodiacetamidhydrochlorat. Die neue Verbindung schied sich sofort schwerlöslich aus und wurde einmal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, wobei 1 g krystalline Substanz erhalten wurde. Im Kapillarröhrchen erhitzt schmolz sie bei 108—110° (unkorr.). Zur Analyse wurde sie im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Krystallwasser war nicht nachweisbar.

0,1925 g Substanz gaben nach Carius 0,1094 g AgBr

0,1610 „ „ „ 17,7 ccm N (19°; 768 mm).

0,1674 „ „ „ 0,2255 g CO₂ und 0,0879 g H₂O.

C₁₀H₁₅O₅N₂Br. Mol. 308.

Berechnet: Br = 25,97 N = 13,63% C = 38,96% H = 5,84%

Gefunden: Br = 24,21 N = 12,79% C = 36,74% H = 5,83%

Die gleichmäßig zu geringen Werte zeigten sich durch Aschegehalt erklärt. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert scheidet sich die Verbindung in fast rechteckigen Tafeln ab. Durch wässriges Ammoniak wird sie sehr langsam angegriffen.