181. Zoltan Földi: Alkylierung von Aminen mit Sulfonsäure-estern.

[Mitteilung aus d. Wissenschaftl. Laboratorium d. Fabrik »Chinoïn« in Budapest.]

(Eingegangen am 4. April 1922.)

Die Ester der aromatischen Sulfonsäuren sind bekanntlich zur Alkylierung von Hydroxyl- und Aminogruppen recht geeignet. Während aber über die Alkylierung von Phenolen mittels Sulfonsäure-estern in der Literatur einige, allerdings spärliche Angaben zu finden sind, ist die Reaktion mit Aminen kaum untersucht worden, von einigen Arbeiten abgesehen, wie denen von Ullmann und Werner¹⁾, welche an einigen Beispielen die Brauchbarkeit der Sulfonsäure-ester zur Alkylierung von tertiären Basen gezeigt haben. Erst vor kurzem²⁾ sind wieder Sulfonsäure-ester zur Alkylierung tertiärer Amine (Hexamethylenetetramin) benutzt worden; der Verlauf der Reaktion mit primären und sekundären Aminen wurde dagegen bisher nicht untersucht.

Im Zusammenhang mit Arbeiten anderer Richtung habe ich mich mit dieser Reaktion eingehender beschäftigt und zu meinen Versuchen verschiedene Amine herangezogen. Als Ergebnis dieser Versuche kann Folgendes festgestellt werden: Die Reaktion zwischen Sulfonsäure-estern und Aminen ist ebensowenig glatt, wie die zwischen Alkylhalogeniden und Aminen. Nur die tertiären Amine geben leicht und quantitativ als einheitliches Endprodukt quaternäre Salze; primäre und sekundäre Amine führen dagegen zu mehr oder minder einheitlichen Reaktionsprodukten. Die Reaktion bleibt nicht bei der ersten Stufe stehen:

denn aus dem entstandenen sekundären Salz wird die Base durch noch unverändertes primäres Amin teilweise auch dann freigemacht, wenn die primäre Base schwächer ist, als die sekundäre. Das findet seine Erklärung in der Reversibilität der Reaktion:

Die so freigemachte sekundäre Base reagiert mit einem weiteren Molekül Sulfonsäure-ester unter Bildung von Salzen tertiärer Amine. In analoger Weise kann die Reaktion bis zur Entstehung von quaternären Salzen fortschreiten. Diesen Übelstand

¹⁾ A. 327, 109 [1903].

²⁾ F. L. Hahn und H. Walter, B. 54, 1531 [1921].

kann man durch Anwendung eines Überschusses an Ausgangsamin einigermaßen, aber nie vollkommen, beseitigen. Denn der Überschuß an Ausgangsamin ist andererseits insofern nachteilig, als das Gleichgewicht der obigen reversiblen Reaktion nach der ungünstigen Richtung hin verschoben wird. Entsprechend obigen Ausführungen konnte ich bei der Alkylierung von primären Aminen die Sulfonsäure-Salze der Ausgangsamine, die durch besonders große Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet sind, immer in erheblichen Mengen isolieren.

Die Reaktionsfähigkeit der Phenole gegen Sulfonsäure-ester sinkt mit der steigenden Acidität des Phenol-Hydroxyls. Einen analogen Zusammenhang zwischen der Basizität der Amine und ihrer Reaktionsfähigkeit gegen Sulfonsäure-ester konnte ich nicht beobachten. Das schwach basische und sonst wenig reaktionsfähige Diphenylamin steht hinsichtlich der Heftigkeit der Reaktion dem Anilin und *N*-Methyl-anilin in nichts nach; ja das ebenso schwach basische Pyridin übertrifft sogar alle von mir untersuchten Amine an Reaktionsfähigkeit.

Die Reaktion ist meist stark exothermisch und zwar in besonders hohem Grade beim Pyridin. Bei größeren Molekeln, wie Brucin oder Papaverin, findet dagegen keine Selbsterwärmung statt.

Die Sulfonsäure-Salze der quaternären Basen sind meist stark hygroscopisch und in Chloroform gut löslich. Die aus Pyridin und Papaverin erhältlichen quaternären Salze zeigen sämtliche Eigenschaften der Cyclammoniumsalze. Verdünnte Alkalien machen das Cyclammoniumhydroxyd frei, das der wäßrigen Lösung mit Äther oder Benzol in Form der Hydroniumbase resp. Isobase entzogen werden kann. Konzentrierte Alkalien fällen sofort die Hydroniumbase bzw. die Isobase aus. Die Sulfonsäure-Papaveriniumsalze zeichnen sich durch ihre Widerstandsfähigkeit gegen Alkalien aus. Aus stark konzentriertem Kaliumcarbonat oder Ammoniak können diese Salze vollkommen unangegriffen zurückgewonnen werden; ja es ist sogar konz. Ammoniak das beste Lösungsmittel, wenn man vollkommen ausgebildete, sehr große Krystalle von Papaveriniumsalze erzielen will.

Ebenso, wie bei den Phenolen, wirkt der Benzolsulfonsäure-allylester auch auf Amine viel heftiger ein, als die Ester der gesättigten aliphatischen Alkohole.

Bei einigen der folgenden Versuche schien es nicht ganz ohne Interesse festzustellen, in welchen Mengen die einzelnen Re-

aktionsstufen in den Endprodukten vorkommen. Zu diesem Zweck bediente ich mich der Trennung mittels salpetriger Säure; das aus dem primären Amin entstandene Diazoniumsalz wurde mit Phenol gekuppelt, das Kuppelungsprodukt isoliert und gewogen; das sekundäre Amin wurde als Nitrosamin isoliert und bestimmt, das quaternäre Salz war meistens infolge seiner Schwerlöslichkeit direkt bestimmbar. Als Ergebnis dieser Bestimmungen stellte sich heraus, daß primäre und sekundäre Amine meist zu einem Gemisch von Salzen primärer bis quaternärer Amine führen, deren Trennung jedoch oft mit Schwierigkeiten verbunden ist, welche die praktische Anwendung dieser Alkylierungsmethode ziemlich einschränken.

Beschreibung der Versuche.

p-Toluidin und *p*-Toluolsulfonsäure-methylester.

53 g Base und 93 g Ester werden auf dem Wasserbade vorsichtig erhitzt. Sobald die alkalische Reaktion verschwunden ist, löst man die Masse in Wasser. Nach einigen Tagen scheidet sich das *p*-Toluolsulfonsäure-Salz des unveränderten *p*-Toluidins in prächtig ausgebildeten, farblosen Würfeln aus. Ausbeute 20 g. Schmp. 196—197°. Aus der von diesem Salz abfiltrierten Lösung wurde das *N*-Methyl-*p*-toluidin als Nitrosamin isoliert. Ausbeute 22 g. Schmp. nach mehrmaligem Umkrystallisieren 48—51° (Bamberger u. Wulz¹⁾: 52—53°).

p-Toluidin und Benzolsulfonsäure-allylester.

53 g Base und 100 g Ester werden in 75 ccm Aceton gekocht, nachdem zunächst nötigenfalls mit Wasser gekühlt worden ist. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Benzolsulfonsäure-Salz des unveränderten *p*-Toluidins in glänzenden Schuppen aus. Ausbeute 28 g. Schmp. 201°. Die Mutterlauge wurde nach dem Eindampfen alkalisch gemacht, das ausgeschiedene Öl fraktioniert: Sdp.₁₂ 120—125°. Um das Mono-Derivat vom Diallyl-toluidin zu trennen, wurde es in die Benzolsulfonyl-Verbindung übergeführt und letztere dann verseift. Das so gewonnene *N*-Monoallyl-*p*-toluidin siedet unter 12 mm bei 122—125°. Ausbeute 25 g.

0.3112 g Subst.: 25.5 ccm N (20°, 752 mm).

C₁₀H₁₃N. (147.16). Ber. N 9.52. Gef. N 9.48.

¹⁾ B. 24, 2081 [1891].

N-Methyl-anthranilsäure.

In der Annahme, daß die Nebenreaktionen vielleicht zurückgedrängt werden könnten, wenn man die Reaktion in einem Lösungsmittel ausführte, aus dem sich das Reaktionsprodukt sofort abschied und dadurch vor weiterem Angriff geschützt blieb, nahm ich die Methylierung von Anthranilsäure in Benzol-Lösung vor. Diese Annahme erwies sich jedoch als irrig, und das Verfahren führte auch unter diesen Bedingungen zu einem Reaktionsgemisch, aus dem reine Methyl-anthranilsäure nur mit vieler Mühe gewonnen werden konnte.

27.4 g Säure und 38 g Ester wurden in 100 ccm Benzol erhitzt. Nach kurzer Zeit schieden sich die methylierten Anthranilsäuren, sowie unveränderte Anthranilsäure als *p*-toluolsulfonsaures Salz nebeneinander in einer Menge von 65 g aus. Durch Auflösen des Rohprodukts in heißem Methylalkohol und Fällen mit Äther ließ sich das *p*-Toluolsulfonsäure-Salz der unveränderten Anthranilsäure in einer Menge von 17 g rein isolieren. Schmp. 225 bis 227°. Aus der Mutterlauge gewann ich 21 g rohe *N*-Methyl-anthranilsäure mit dem Schmp. 140°, die ich nur mit großen Verlusten reinigen konnte.

Daher begnügte ich mich damit, die Menge der Anthranilsäure und Methyl-anthranilsäure im Rohprodukt zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurden 7 g rohe *N*-Methyl-anthranilsäure in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit versetzt. Nach kurzem Stehen im Kältegemisch schied sich das Nitrosamin in farblosen Nadelchen aus. Ausbeute 4.6 g. Die vom Nitrosamin abfiltrierte Lösung wurde in eine alkalische Lösung von 2 g Phenol eingegossen; nach dem Ansäuern mit Essigsäure erhielt ich dann 2 g Azoverbindung, die aus Methylalkohol in langen, feinen, gelben Nadeln krystallisiert. Schmp. 199–200°. Diese Substanz ist die 4-Oxy-azobenzol-carbonsäure-2. Aus reiner Anthranilsäure dargestellt, schmilzt sie bei 203–205°.

Die *N*-Methyl-anthranilsäure war demnach nur in einer Ausbeute von 50 % entstanden; 39 % der Anthranilsäure blieben unverändert, und der Rest (11 %) wandelte sich in höher methylierte Produkte um.

N-Diallyl-anthranilsäure.

42 g Anthranilsäure wurden in 250 ccm Aceton gelöst und in die kochende Lösung 60 g Benzolsulfonsäure-allylester eingetropfelt. Nach kurzer Zeit entstand ein dicker Krystallbrei von benzolsulfonsaurer Anthranilsäure, der abgesaugt wurde. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bildete das Salz schwach gelbliche, feine Nadeln vom Schmp. 233–234°. Die acetonische Mutterlauge wurde eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht und dann mit Essigsäure schwach

angesäuert. Die filtrierte Lösung wurde mit Äther gut ausgezogen. Nach einigen Wochen bildeten sich dann in der Äther-Lösung sehr große, wasserklare, rhomboeder-ähnliche Krystalle der *N*-Diallyl-anthranilsäure, die, aus Wasser umkrystallisiert, bei 86° schmilzt. Ausbeute 15 g.

0.3452 g Sbst.: 18.15 ccm N (20°, 752 mm).

$C_{13}H_{15}O_2N$ (217.20). Ber. N 6.45. Gef. N 6.06.

Houben und Brassert¹⁾ hatten bei der Stickstoff-Bestimmung der von ihnen dargestellten *N*-Monoallyl-anthranilsäure die Beobachtung gemacht, daß die Methode von Dumas stets bedeutend niedrigere Resultate gab, als die Theorie verlangt. Dieselbe Beobachtung machten Niemcewicz und Orzechowski²⁾ bei der mit der *N*-Allyl-anthranilsäure isomeren *N*-Propyliden-anthranilsäure. Bei der Stickstoff-Bestimmung der *N*-Diallyl-anthranilsäure machte ich, wie die obige Analyse zeigt, dieselbe Erfahrung.

N-Methyl-anilin und *p*-Toluolsulfonsäure-methylester.

53 g Base und 93 g Ester wurden in 100 ccm Aceton zum Sieden erhitzt. Bald schieden sich glänzende, farblose, stark hygroskopische Schuppen aus, die sich als das *p*-toluolsulfonsaure Salz des Trimethyl-phenyl-ammoniums erwiesen. Ausbeute 40 g. Schmp. 159°.

0.4040 g Sbst.: 12.8 ccm n_{10} -Säure (Kjeldahl).

$C_{16}H_{21}O_3NS$ (307.32). Ber. N 4.56. Gef. N 4.43.

Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, schwer in Aceton. Es gibt mit wäßrigen Alkalien keine Fällung. Die Mutterlauge des quaternären Salzes wurde eingedampft und alkalisch gemacht. Das ausgeschiedene *N*-Dimethyl-anilin sott scharf bei 190—192°. Ausbeute 40 g. Es ist fast vollkommen frei von Monomethyl-anilin; als eine Probe mit 2 Tln. Essigsäure-anhydrid versetzt wurde, zeigte sich eine Temperaturerhöhung von nur 3°.

Diphenyl-methyl-amin.

16.9 g Diphenylamin und 22.3 g *p*-Toluolsulfonsäure-methylester werden vorsichtig auf dem Wasserbade geschmolzen. Sollte die Reaktion zu stürmisch einsetzen, so kühlt man mit Wasser. Nach 2-stündigem Erhitzen wird in Wasser gelöst und alkalisch gemacht. Die Base wird mit Benzol ausgezogen und nach dem Verdampfen des Benzols mit 25 ccm rauchender Salzsäure übergossen.

¹⁾ B. 39, 3239 [1906]. • ²⁾ B. 28, 2813 [1895].

Nach einigen Tagen scheidet sich dann das Chlorhydrat des unveränderten Diphenylamins in derben Krystallen ab. Die überstehende Flüssigkeit wird abgegossen und alkalisch gemacht, das abgeschiedene Öl fraktioniert. Es siedet scharf bei 280° (unkorr.). Nach Ullmann¹⁾ siedet das Diphenyl-methyl-amin bei 291° . Ausbeute 14 g. Schwach gelbliches Öl, $D_4^{15}=1.056$; nicht in jedem Verhältnis mit Methyl- und Äthylalkohol mischbar.

Zum Unterschied von Diphenylamin gibt es eine schwer lösliche Verbindung mit Ferrocyanwasserstoffsäure. Um diese darzustellen, löst man 2 g des tertiären Amins in 10 ccm heißer, konz. Salzsäure und gibt eine heiße Lösung von 6 g gelbem Blutlaugensalz in 10 ccm Wasser zu. Es fällt sofort ein weißer, käsiger Niederschlag aus, der heiß abgenutscht und gewaschen wird. Ausbeute 4.5 g. Aus heißem Methylalkohol kristallisiert er in farblosen Nadeln, die mäßig löslich in Wasser und unlöslich in Äther sind. Die Verbindung ist ziemlich unbeständig, da nach einigen Wochen, besonders beim Zutritt von Licht, starke Blaufärbung auftritt.

0.2796 g Sbst.: 0.0719 g Fe_2O_3 (als Asche).

$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}$, 2 $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (615.08). Ber. Fe 18.16. Gef. Fe 17.99.

Diphenyl-allyl-amin.

33 g Diphenylamin und 42 g Benzolsulfonsäure-allylester werden mit 100 ccm Benzol vorsichtig erhitzt. Nach 2 Stdn. macht man mit Natronlauge alkalisch und nimmt das abgeschiedene Öl in Benzol auf. Die weitere Aufarbeitung geschieht, wie bei Diphenyl-methyl-amin. Das Rohprodukt wird unter vermindertem Druck (12 mm) fraktioniert; der Siedepunkt ist wenig einheitlich. Zwischen 180 — 200° gingen 30 g Diphenyl-allyl-amin über, das, nochmals bei 12 mm fraktioniert, zwischen 185 — 190° eine Fraktion von 20 g ergab, die schon ziemlich rein war.

0.3666 g Sbst.: 21.7 ccm N (18° , 752 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}$ (209.21). Ber. N 6.71. Gef. N 6.88.

Das Diphenyl-allyl-amin ist ein gelbliches, wenig viscoses Öl, in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich, mit Methyl- und Äthylalkohol jedoch nicht in jedem Verhältnis mischbar. Mit Salpetersäure gibt es eine intensiv violette Färbung. Es siedet unter gewöhnlichem Druck etwa bei 320 — 325° mit merklicher Zersetzung; die heißen, vollkommen farblosen, frisch kondensierten Tropfen nehmen in einigen Minuten purpurrote Farbe an.

Das Diphenyl-allyl-amin gibt mit Ferrocyanwasserstoffsäure ein schwerlösliches saures Salz von der Zusammensetzung $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}$, $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$.

¹⁾ A. 327, 113 [1903].

p-Toluolsulfonsaures *N*-Methyl-pyridinium.

Pyridin und *p*-Toluolsulfonsäure-methylester wirken sehr heftig aufeinander ein, so daß die durch gelindes Erwärmen eingeleitete Reaktion in einigen Minuten beendet ist. Die abgekühlte Masse erstarrt krystallinisch. Nach dem Umkrystallisieren aus Amylalkohol und Aceton schmilzt die Verbindung bei 136—137°.

0.3336 g Sbst.: 0.2939 g Ba SO₄.

C₁₃ H₁₅ O₃ NS (265.26). Ber. S 12.09. Gef. S 12.10.

Dieses Pyridiniumsalz ist ungemein hygroskopisch. Charakteristisch ist auch seine enorme Löslichkeit in Chloroform. Auch in Alkoholen und in Wasser ist es sehr leicht löslich. Es zeigt alle charakteristischen Eigenschaften der Cyclammoniumsalze.

Benzolsulfonsaures *N*-Allyl-pyridinium

wird ebenso, wie das Methyl-pyridinium gewonnen. Das Rohprodukt ist so hygroskopisch, daß es nicht weiter gereinigt werden konnte. Spielend leicht löslich in Chloroform, Wasser, Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol. Gibt in wäßriger Lösung mit Kaliummercurijodid das Doppelsalz C₆H₅N, C₃H₅J, HgJ₂.

p-Toluolsulfonsaures *N*-Methyl-papaverinium.

10 g Papaverin und 5.7 g *p*-toluolsulfonsaures Methyl in 15 ccm Chloroform gaben, im Rohr erhitzt, 15.7 g Papaveriniumsalz, das aus der Chloroform-Lösung mit wenig Ligroin quantitativ und vollkommen rein gefällt werden konnte. Schmp. 171°.

0.4894 g Sbst.: 0.2187 g Ba SO₄.

C₂₈ H₃₁ O₇ NS (525.46). Ber. S 6.10. Gef. S 6.14.

Leicht löslich in Chloroform, viel weniger in Wasser, aus dem es mit 1 Mol. Wasser krystallisiert. Die schwach gelblichen Krystalle geben bei der Schmelzpunkt-Bestimmung eine citronengelbe Schmelze; die sich in Wasser vollkommen farblos lösenden Krystalle geben mit Chloroform schwach, aber merklich gelbe Lösungs-Erscheinungen, die vielleicht auf einer bei Isochinoliniumsalzen oft beobachteten Chromoisomerie beruhen.

Dieses quaternäre Salz ist sehr widerstandsfähig gegen Alkalien; aus seiner wäßrigen Lösung fällt überschüssige konz. Kaliumcarbonat-Lösung das Sulfonsäure-Salz unverändert aus. In seiner konz. wäßrigen Lösung, die mit starkem Ammoniak versetzt wurde, bildeten sich prächtige, wasserklare Würfel mit 1/2 cm langen Kanten.

Benzolsulfonsaures *N*-Allyl-papaverinium.

Analog, wie das Methyl-papaveriniumsalz dargestellt. Ausbeute quantitativ. Schmp. 174—175°.

0.3014 g Sbst.: 0.1328 g Ba SO₄. — 0.6118 g Sbst.: 14.55 ccm N (20°, 745 mm).

C₂₉H₃₁O₇NS (537.47). Ber. S 5.97, N 2.61.

Gef. » 6.05, » 2.72.

Das wasserfreie Allyl-papaveriniumsalz bildet schwach gelbe Nadeln; mit 2 Mol. Wasser krystallisiert es in lebhaft citronengelben, dünnen Säulen. Geschmolzen geben beide Krystallgattungen eine tiefgelbe Schmelze.

Benzolsulfonsaures *N*-Allyl-brucinium.

Äquimolekulare Mengen von Brucin und Benzolsulfonsäure-allylester, in Benzol-Lösung im Rohr erhitzt, lieferten das Allyl-bruciniumsalz in fast theoretischer Ausbeute. Diese Verbindung zeigt einen doppelten Schmelzpunkt: sie schmilzt teilweise bei 148—150°, bläht sich zwischen 150° und 160° langsam auf, um bald wieder krystallinisch zu erstarren, und schmilzt scharf bei 238° von neuem.

0.4040 g Sbst.: 0.1577 g BaSO₄. — 0.4327 g Sbst.: 18.55 ccm N (20°, 745 mm).

C₃₂H₃₆O₇N₂S (592.53). Ber. S 5.41, N 4.73.

Gef. » 5.36, » 4.85.

Aus wäßrigem Aceton farblose Nadeln, die in Wasser, Alkohol, Pyridin, Eisessig leicht löslich sind. Aus Wasser krystallisiert das Salz mit 3 Mol. Wasser; dieses Hydrat zeigt ebenfalls einen doppelten Schmelzpunkt.

Allylierung von Benzolsulfamid.

Man kocht 54 g fein gepulvertes Benzolsulfamidnatrium mit 63 g Benzolsulfonsäure-allylester in 200 ccm Toluol. Nachdem die heftige Reaktion abgelaufen ist, erwärmt man noch einige Stunden. Wenn eine mit Wasser versetzte Probe auf Phenol-phthalein nicht mehr alkalisch reagiert, wird das Reaktionsgemisch mit wenig Wasser und 100 ccm 20-proz. Natronlauge versetzt und ausgeäthert. Nach Verdampfen des Lösungsmittels fraktioniert man wiederholt in Vakuum; bei 11 mm erhält man in mäßiger Ausbeute eine Fraktion 180—190°, die aus Benzolsulfonyl-diallylamin besteht. Gelbliches, viscoses Öl, das nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Spez. Gew.: D₄¹⁵=1.086.

0.4788 g Sbst.: 0.4612 g BaSO₄. — 0.3038 g Sbst.: 12.45 ccm *n*₁₀-Säure (Kjeldahl).

C₁₂H₁₅O₂NS (237.25). Ber. S 13.51, N 5.91.

Gef. » 13.23, » 5.80.

Die alkalisch-wäßrige Mutterlauge gab beim Ansäuern einen klebrigen, halbfesten Niederschlag, der zur Entfernung unveränderten Benzolsulfamids einigemal mit Wasser ausgekocht wurde. Das hinterbliebene Öl siedete unter 10 mm Druck scharf bei 197–199°. Nach langem Stehen begann es zu krystallisieren. Diese Krystalle schmolzen bei 36°, während nach Solonina¹⁾ das Benzolsulfonyl-allyl-amin bei 39–40° schmilzt.

0.2202 g Subst.: 11.0 ccm n_{D10}^2 -Säure (Kjeldahl).

$C_9H_{11}O_2NS$ (197.21). Ber. N 7.10. Gef. N 7.00.

Anhangsweise sei noch bemerkt, daß Sulfonsäure-ester auch zur Darstellung von Nitrilen gebraucht werden können, da sie mit Cyanalkalien ebenso leicht reagieren wie die Alkylsulfate. Die Ausführung der Reaktion geschieht analog wie dies Walden²⁾ für die Darstellung von Acetonitril mittels Dimethylsulfats vorgeschrieben hat. Auch hier ist die Reaktion äußerst heftig; die Ausbeuten sind jedoch meist befriedigend.

182. Theodor Curtius und Wilhelm Sieber: Umwandlung von alkylierten Malonsäuren in α -Amino-säuren.

(II. Mitteilung: Synthese des β -Phenyl- α -alanins und der α -Amino-*n*-buttersäure)

[Mitteilung aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 28. März 1922.)

In unserer ersten Mitteilung³⁾ haben wir die Bildung des Glykokolls aus dem Kaliumsalz der Malonhydrazidsäure und des α -Alanins aus dem Kaliumsalz der Methyl-malonhydrazidsäure beschrieben, und zwar konnten die beiden Amino-säuren resp. deren Ester-Chlorhydrate in guter Ausbeute, gewissermaßen in einer einzigen Operation, erhalten werden, indem die betreffende Azidsäure über das hypothetische Isocyanat spontan unter Abgabe von Stickstoff und Kohlensäure unter Bildung der Aminosäure zerfällt; z. B.:

¹⁾ C. 1899, II 868. ²⁾ B. 40, 3215 [1907].

³⁾ Th. Curtius und W. Sieber, B. 54, 1430 [1921].