39. Verkettung von Amidosäuren;

von

Theodor Curtius.

VI. Abhandlung.

Über die Bildung von Asparaginsäureketten
mit Hippurazid;

von

Theodor und Hans Curtius.

Wir haben im März 1902 begonnen, das Verhalten des Hippurazids gegen eine zweibasische Säure, die Asparaginsäure, die in der Chemie der Proteinstoffe hervorragendes Interesse beansprucht, zu untersuchen. Die zu erwartende Hippurylasparaginsäure sollte in das Azid übergeführt und letzteres wieder mit Asparaginsäure kondensiert werden. Es handelte sich also darum, durch wiederholte Vereinigung von Asparaginsäureresten mit Hilfe der Azide spalierartig verzweigte Asparaginsäureketten aufzubauen, welche in erster Linie eine vier-, in zweiter eine achtbasische Säure repräsentieren mußten.

Durch Einwirkung von Hippurazid auf Asparaginsäure in alkalischer Lösung erhielten wir die schön kristallisierende, schwer lösliche, zweibasische Hippurylasparaginsäure,

in fast berechneter Menge. Die Basizität der Säure wurde durch die Bildung des Silber-, Kupfer-, Barium- und Diammoniumsalzes, sowie durch doppelte Esterifizierung sicher gestellt.

Der Methylester entstand sowohl aus dem Silbersalz mit Jodmethyl, wie durch Einwirkung von methylalkoholischer Salzsäure auf die freie Säure, der Äthylester konnte nur nach der letzteren Methode gewonnen werden.

Phenylhydrazin leicht nach dem Verfahren von Emil Fischer¹⁾ als Glyoxalphenylosazon

von den bekannten Eigenschaften isoliert werden.

Mit Ammoniak in wäßriger oder in ätherischer Lösung bildet Hippurylasparaginsäureazid das normale Hippurylasparaginsäureamid

Dagegen war das Verhalten des Azids gegen Anilin und p-Toluidin sehr bemerkenswert. Denn es entstanden auch in der Kälte statt der zu erwartenden Körper von der Formel

wo R (NHC₆H₅)' oder (NHC₆H₄CH₃)' bedeutet, unter Stickstoffwasserstoff- und Stickstoffentwicklung Produkte, denen auf Grund des bekannten Verhaltens der Azide gegen heißes Anilin²⁾ die Konstitution

zukommen muß. Das zweibasische Azid lagert sich also mit Anilin z. B. nicht vollständig um, wie man nach der Gleichung:

erwarten sollte, sondern nur halbseitig. Die eine Azidgruppe wird normal verseift, die andere erleidet Harnstoffumlagerung!

¹⁾ Ber. 26, I, 96 (1893).

²⁾ Dies. Journ. [2] 52, 217 (1895).

Aufschluß über die Konstitution dieses Harnstoffabkömmlings gab auch hier wieder die Hydrolyse. Spaltet man das erhaltene Produkt in der beim Urethan angegebenen Weise mit verdünnten Säuren, so müßte, wenn beide Azidgruppen des Hippurylasparaginsäureazids durch die Einwirkung der Base Umlagerung zum Harnstoff erlitten hätten, durch Hydrolyse des letzteren ebenfalls Amidoacetaldehyd entstehen:

Es gelang aber hier nicht, denselben als Glyoxalphenylosazon nachzuweisen.

Die einseitige Verseifung des Azids konnte in doppeltem Sinn verlaufen, je nachdem das Carboxyl der Hauptkette oder der Nebenkette der Hippurylasparaginsäure davon betroffen wurde. Diese beiden Möglichkeiten werden durch folgende Gleichungen zum Ausdruck gebracht:

Im Falle II müßte die Hydrolyse nach der Gleichung:

β, β -Diamidopropionsäure liefern, welche weiter den Halbaldehyd der Malonsäure ergeben würde,

welch letzterer durch erneute Spaltung in Acetaldehyd und Kohlensäure zerfallen dürfte:

Bei der Hydrolyse des Anilids mußte also Acetaldehyd auftreten, wenn dem Anilid die Formel II zukommt. Derselbe konnte jedoch nicht nachgewiesen werden.

Nimmt man aber an, daß die Umlagerung nur im Sinne des I. Schemas stattgefunden hat, so müßte bei der Hydrolyse nach der Gleichung:

α, β -Diamidopropionsäure entstehen, was immerhin von Interesse war, da auch bei Eiweißspaltungen Diamidosäuren auftreten. Es gelang nun tatsächlich, durch Erhitzen des Anilids mit Salzsäure im Rohr auf 120° — 130° α, β -Diamidopropionsäure in reichlichen Mengen zu erhalten. Dieselbe wurde in Gestalt ihres Kondensationsproduktes mit Benzoylchlorid als Dibenzoyldiamidopropionsäure durch Schmelzpunkt und Analyse mit der auf anderem Wege dargestellten Verbindung¹⁾ identifiziert. Somit war also bewiesen, daß dem Anilid die Formel I

zukommt.

Von der Hippurylasparaginsäure weiter zur Hippurylasparagylasparaginsäure zu kommen, durch Kondensation des

¹⁾ Klebs, Zeitschr. f. physiol. Chem. 19, 331 (1894).

Hippurylasparaginsäureazids mit Asparaginsäure in alkalischer Lösung, gelang nicht. Wohl aber tritt, wenn man Hippurylasparaginsäureazid in Asparaginsäureester unmittelbar auflöst, sofort Kondensation zu Hippurylasparagylasparaginsäureester ein.¹⁾ Diese neue Methode erwies sich dann als eine ganz allgemeine von großer Fruchtbarkeit.

Man verfährt am besten so, daß der freie Amidosäureester mit Äther vermennt, und in diese Lösung das Azid langsam oder schneller je nach der Heftigkeit der Reaktion — Vorsicht wegen der massenhaften Entwicklung von Stickstoffwasserstoff — eingetragen wird. Der Äther siedet fort und muß ersetzt werden. Das Azid löst sich. Die Flüssigkeit erstarrt meist nach kurzer Zeit zu einem Brei, der sich auf Zusatz von genügend Äther beim Durcharbeiten in ein unlösliches, pulveriges Produkt verwandelt. Letzteres kann leicht abgesaugt und durch gründliches Auswaschen mit Äther von etwa überschüssigem Ester befreit werden.

Die Vorteile dieser Methode sind ganz erheblich. Denn einmal ist zu erwarten, daß lange und komplizierte Amidosäureketten dem zerstörenden Einfluß der Kalilauge und Salzsäure bei Anwendung der Schotten-Baumannschen Reaktion nicht Stand halten werden. Ferner wird auch die Veresterung so komplizierter Säuren ohne teilweise Zerstörung des Moleküls immer schwieriger werden. Und endlich sind die Ausbeuten an Ester, wenn man zuerst die Säuren bei der Kondensation erhält und darauf wieder esterifizieren muß, um zu den notwendigen Hydraziden zu gelangen, nach den bisherigen Beobachtungen so schlecht, daß schon hierdurch ein Aufbau von immer längeren Ketten sehr in Frage gestellt wird. Alle diese Mißstände beseitigt die Methode der direkten Vereinigung des Azids mit dem Ester. Die Reaktion verläuft bei ganz niederer Temperatur und man erhält gleich die reinen Kondensationsprodukte in nahezu theoretischer Ausbeute.

Emil Fischer²⁾ hat vor einiger Zeit ein ganz analoges Verfahren publiziert, um die von ihm mit Hilfe von Thionyl-

¹⁾ Ber. 37, II, 1299, Anm. 2 (1904).

²⁾ Ber. 36, II, 2095 (1903); Emil Fischer und Erich Otto, Ber. 36, II, 2106 (1903).

chlorid bereiteten Chloride acylierter Amidosäuren mit Amidosäureestern zu kombinieren.

Bei der Einwirkung von Säureaziden auf Amidosäureester entweicht aller Stickstoffwasserstoff, während bei der Einwirkung eines Säurechlorids auf einen Amidoester die Hälfte des letzteren durch die frei werdende Salzsäure der Reaktion entzogen wird. Das im ersteren Fall entstehende Produkt ist in den meisten Fällen vollkommen säurefrei.

Einzig die aus Hippurylasparaginsäureazid und Asparaginsäureester gewonnene Substanz, der Ester der Hippurylasparagylasparaginsäure, enthält auch nach viermaligem Umkristallisieren aus Alkohol eine reichliche, ziemlich konstante Menge Stickstoffwasserstoff, welchen das Produkt erst abgibt, wenn es verseift wird. Und zwar wird Stickstoffwasserstoffsäure abgespalten in ganz geringer Menge bei anhaltendem Kochen mit Wasser, etwas mehr beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, völlig beim Verseifen mit verdünntem Alkali und nachherigem Destillieren mit Schwefelsäure. Beim Kochen mit Alkohol entsteht kein Stickstoffwasserstoff; die Zusammensetzung der Substanz erleidet hierbei keine Veränderung.

Daß der normale Ester der Hippurylasparagylasparaginsäure entsteht, wenn Hippurylasparaginsäureazid sich mit Asparaginsäureester vereinigt, zeigt die Bildung der weiter unten zu beschreibenden Säure. Die Annahme, daß das Kondensationsprodukt noch unverändertes Azid der Hippurylasparaginsäure enthalten habe, hindert die Beobachtung, daß bei wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol, wobei das leicht lösliche Urethan entstehen müßte, kein Stickstoff entweicht.¹⁾

Aus dem stickstoffwasserstoffhaltigen Hippurylasparagylasparaginsäureester ward durch Verseifung die Hippurylasparagylasparaginsäure dargestellt.

Zu diesem Zweck wurde anfangs das Rohprodukt mit verdünnter, wäßriger Natronlauge erwärmt und die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung destilliert, bis kein Stickstoffwasser-

¹⁾ Weiteres hierüber siehe Hans Curtius: Über die Einwirkung von Hippurazid auf Asparaginsäure. Inaug.-Dissert. Heidelberg 1903. Druck von Karl Rössler.

stoff mehr übergang, ein Prozeß, der jedoch anhaltendes Kochen erforderte. Aus dem genau neutralisierten Kolbeninhalt wurde mit Silbernitratlösung das normale Silbersalz der erwarteten vierbasischen Hippurylasparagylasparaginsäure als farblosler Niederschlag gefällt.

Besser verseift man den rohen Ester mit Barytwasser. Die mit Kohlensäure behandelte, filtrierte Lösung wurde im Exsikkator eingedunstet. Der amorphe, glasige Rückstand gab beim Ansäuern noch viel Stickstoffwasserstoff und mußte also ein Gemisch von Stickstoffbarium und hippurylasparagylasparaginsäurem Barium sein. Um den Stickstoffwasserstoff fortzuschaffen, wurde das in Wasser leicht lösliche Salzgemenge in die entsprechenden Silberverbindungen übergeführt, letztere in Wasser suspendiert und in der Kälte mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus dem klaren Filtrat vom Schwefelsilber wurden Schwefelwasserstoff und Stickstoffwasserstoff durch Hindurchsaugen eines Luftstroms und schließlich durch Eindunsten im Exsikkator über Kali entfernt. Die Flüssigkeit trocknete im Vakuum vollkommen ein, ohne daß die geringste Ausscheidung eines schwerer löslichen Körpers erfolgte. Der Rückstand bildete eine durchsichtige, harte, sehr spröde, die Gefäßwände überziehende, glasige Substanz, die eingetrocknetem Gummi arabicum ähnlich sah. Diese war, wie durch die Analysen und die Salzbildung erwiesen werden konnte, die gesuchte vierbasische Hippurylasparagylasparaginsäure. An der Luft zog dieselbe begierig Wasser an und zerfloß nach einiger Zeit zu einem klebrigen Harz.

Diese Säure absolut rein darzustellen, gelang nicht. Sie enthielt stets noch Spuren von Bariumsalzen, die bei der Fällung des Silbersalzes aus dem Bariumsalz mit niedrigerissen wurden. Es wurde versucht die Säure so zu reinigen, daß sie mit Ammoniak neutralisiert, das so gewonnene Ammoniumsalz in das Silbersalz übergeführt, und aus diesem wieder die freie Säure mit Schwefelwasserstoff abgeschieden wurde. Nun aber enthielt das entstandene Produkt geringe Mengen Ammonsalz. Nicht nur das Silber-, sondern auch das Bleisalz reißen bei ihrer Fällung Barium- oder Ammonsalz mit nieder, und diese Verunreinigungen lassen

sich weder durch Auswaschen noch durch Umkristallisieren entfernen.

Die Hippurylasparagylasparaginsäure ist gegen verseifende Mittel recht beständig. Erst mit konzentrierterem Alkali wird sie teilweise gespalten und zwar in die sehr beständige Hippurylasparaginsäure und Asparaginsäure. Sie ist eine starke Säure, entwickelt aus Soda Kohlensäure, gibt schwache blauviolette Biuret-Reaktion und bildet gut charakterisierte Salze. Das in Wasser mäßig lösliche, lichtempfindliche hippurylasparaginsäure Silber mit 4 Atomen Silber, ferner das schwerer lösliche Blei- und das außerordentlich leicht lösliche Bariumsalz mit je 2 Atomen Metall ließen die Säure scharf als vierbasische erkennen.

Es gelang nicht, aus dem Silber- oder Bleisalz mit Jodäthyl den reinen Hippurylasparagylasparaginsäureester zu gewinnen. Dies wäre besonders interessant gewesen, um den reinen Ester mit dem oben erwähnten stickstoffwasserstoffhaltigen Produkt zu vergleichen.

Dagegen konnten wir das stickstoffwasserstofffreie Hippurylasparagylasparaginsäurehydrazid

aus dem rohen stickstoffwasserstoffhaltigen Ester darstellen. Hierzu wurde letzterer direkt mit Hydrazinhydrat versetzt. Das so erhaltene viersäurige Hydrazid wurde durch Kondensation mit 4 Mol. Benzaldehyd in üblicher Weise als Benzalverbindung charakterisiert.

Aus dem Hydrazid entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure ein Azid, welches nicht mehr die normale Zusammensetzung besitzt, sondern das Hydraziazid einer zweibasischen Säure von der Formel

bildet, eine Annahme, die durch zahlreiche Analysen und durch die Darstellung des Anilids

erwiesen wurde. Bei der Hydrolyse dieses Hydrazianilids mit Salzsäure wurden reichliche Mengen Hydrazinsalz abgespalten, das als Benzaldazin isoliert wurde.

Die geringe Menge Hydraziazid, welche bisher zur Verfügung stand, wurde zur erneuten Kondensation mit Asparaginsäureester verwandt. In der Tat entstand in ganz analoger Weise, wie bei der Gewinnung des Hippurylasparagylasparaginsäureesters beschrieben wurde, auch hier wieder ein stickstoffwasserstoffhaltiger Ester. Bei der Bildung desselben war keine Entwicklung von freiem Stickstoffwasserstoff zu beobachten.

Dieses Produkt wurde noch nicht näher untersucht, es wurde nur festgestellt, daß es mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung sofort ein in Alkohol sehr schwer lösliches Hydrazid einer wiederum vierbasischen Säure liefert, welches keinen Stickstoffwasserstoff mehr enthält und durch seine Benzalverbindung charakterisiert werden konnte. Die Untersuchungen hierüber werden im hiesigen Institute fortgesetzt.

So viel scheint sicher zu sein, daß die Gewinnung einer normalen achtbasischen Säure durch Verkettung von Asparaginsäureresten auf obigem Weg nicht zu erreichen ist, indem vorher eine Art innerer Anhydridbildung eintritt durch Hydrazinabspaltung zwischen zwei Hydrazinresten.

Viele unter den im folgenden näher beschriebenen Verbindungen besaßen die auffallende Eigenschaft, sich aus ihren Lösungen ganz ungemein stark gequollen auszuschcheiden, in einer Weise, daß selbst sehr verdünnte Lösungen so steif wurden, daß man die Gefäße umdrehen konnte. Dabei erschien die ganze Masse durchscheinend. Sie zeigten mit Ausnahme der Hippurylasparaginsäure und ihres Kupfersalzes unter dem Mikroskop kugelförmige Struktur ohne erkennbare

Kristallformen. Deutliche Polarisierung zwischen gekreuzten Nicols konnte kaum beobachtet werden. Besondere Erwähnung verdient die ungemeine Löslichkeit der hochmolekularen Hippurylasparagylasparaginsäure in kaltem Wasser. Die Derivate dieser Säure geben alle wie sie selbst mit Fehlingscher Lösung nur eine violette Färbung.

Hippurylasparaginsäureäthylester zeigte ferner die merkwürdige Eigenschaft, daß das bei der Darstellung aus dem Silbersalz mit Jodäthyl als rötliche Masse erhaltene Produkt, mit etwas Wasser aufgenommen, beim Abkühlen zu einem tief indigoblauen Brei erstarrte. Schon die Wärme der Hand genügte, um die rötliche Farbe wieder herzustellen, die aber beim Abkühlen sofort wieder in tiefes Blau überging.

Die Reaktion erinnert an die bekannte Blaufärbung der Stärke mit Jod, die gleichfalls in der Wärme, wenn auch erst bei höherer Temperatur, verschwindet.

Experimentelles.

Hippurylasparaginsäure,

77 g frisch bereitetes Hippurazid werden in einer Reibschale mit kaltem Wasser innig verrieben und unter kräftigem Schütteln in eine bis zur alkalischen Reaktion mit Natronlauge versetzte wäßrige Lösung von 50 g Asparaginsäure in ca. 300 ccm Wasser nach und nach eingetragen. Sobald sich das Azid in der stets alkalisch gehaltenen Flüssigkeit aufgelöst hat, wird dieselbe unter Kühlung mit einem großen Überschuß von konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich unter lebhafter Entwicklung von Stickstoffwassertoff eine weiße Kristallmasse aus, welche abgesaugt, mit kaltem Wasser gut ausgewaschen, aus heißem Wasser einmal umkristallisiert und auf Ton im Exsikkator getrocknet wird. Die Ausbeute beträgt bis zu 92 %.

- I. 0,1853 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,3578 g CO₂ u. 0,0797 g H₂O.
 0,2588 g gaben, mit CuO verbrannt, 21,2 ccm N bei 20° und 754 mm.
- II. 0,1934 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,3726 g CO₂ u. 0,0915 g H₂O.
- III. 0,1736 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,3383 g CO₂ u. 0,0831 g H₂O.

Berechnet für C ₁₃ H ₁₄ O ₆ N ₂			Gefunden:		
(M = 294):			I.	II.	III.
C ₁₃	156	53,06	52,66	52,54	53,14 %
H ₁₄	14	4,76	4,81	5,25	5,31 „
N ₂	28	9,52	9,29	—	—

Stark lichtbrechende, derbe Prismen aus heißem Wasser vom Schmelzp. 191°. Unlöslich in Äther, Ligroin und Benzol, schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Die Säure löst sich in Sodalösung unter Kohlensäureentwicklung und gibt keine Biuretreaktion.

Hippurylasparaginsäures Silber,

10 g Hippurylasparaginsäure werden in heißem Wasser gelöst und mit Ammoniak genau neutralisiert. Auf Zusatz der berechneten Menge Silbernitrat entsteht sofort ein voluminöser, weißer Brei, der abgesaugt und mit kaltem Wasser gut ausgewaschen wird. Nach mehrtägigem Trocknen im Exsikkator über Kali und Schwefelsäure enthielt das Salz noch 1½ Moleküle Wasser. Erst nach fünf Wochen hatte es alles Wasser verloren. Am Licht verändert sich hippurylasparaginsäures Silber sehr schnell, ebenso schwärzt es sich beim Kochen mit Wasser. Im Schmelzröhrchen zersetzt es sich erst bei 205° völlig. In Alkohol ist das Salz noch schwerer löslich wie in Wasser. Es bildet mikroskopische Kügelchen.

0,177 g wasserhaltiges Salz gaben, mit CuO verbrannt, 8 ccm N bei 17° und 750 mm.

0,6346 g wasserhaltiges Salz gaben geglüht 0,2576 g Ag.

Ber. für C ₁₃ H ₁₂ O ₆ N ₂ Ag ₂ + 1½ H ₂ O			Gefunden:
(M = 535):			
N ₂	28	5,23	5,17 %
Ag ₂	216	40,35	40,59 „

170 Curtius: Verkettung von Amidosäuren.

0,5294 g wasserfreies Salz gaben, mit CuO verbrannt, 26,6 ccm N bei 21° und 742 mm.

0,4734 g wasserfreies Salz gaben geglüht 0,2 g Ag.

Ber. für $C_{13}H_{13}O_6N_2Ag_2$ ($M = 508$):			Gefunden:
N ₂	28	5,51	5,59 %
Ag ₂	216	42,30	42,24 „

Hippurylasparaginsäures Barium,

Hippurylasparaginsäure wurde in überschüssigem Baryt-wasser gelöst, der Überschuß von Baryt durch Kohlensäure entfernt und die Lösung eingetrocknet. Das zurückbleibende spröde, etwas gelbliche Produkt wurde mit heißem Wasser aufgenommen und vorsichtig Alkohol zugegeben, bis sich die Flüssigkeit zu trüben begann. Beim Erkalten schied sich das Bariumsalz als ein in Wasser spielend, in Alkohol und anderen Lösungsmitteln schwer lösliches Pulver aus. Bis 260° erhitzt, zeigte es keine Veränderung.

I. 0,22 g gaben, mit CuO verbrannt, 13,1 ccm N bei 21° und 746 mm.

0,2138 g gaben geglüht 0,095 g BaCO₃.

II. 0,1433 g gaben geglüht und mit Schwefelsäure abgeraucht 0,0755 g BaSO₄.

Berechnet für $C_{13}H_{12}O_6N_2Ba$			Gefunden:	
($M = 429,4$):			I.	II.
N ₂	28	6,51	6,65	— %
Ba	137,4	31,99	30,86	31,26 „

Hippurylasparaginsäures Diammonium,

Eine Lösung von 5 g Hippurylasparaginsäure in heißem absolutem Alkohol ward mit der berechneten Menge Hydrazinhydrat versetzt. Nach einiger Zeit entstand ein weißer, flockiger Niederschlag, der mit Alkohol gut ausgewaschen, abgesaugt und getrocknet wurde. Dieses Diammoniumsalz ist in Alkohol selbst in der Wärme schwer, in kaltem Wasser dagegen leicht löslich. Es schmilzt bei 168°—170°.

0,1395 g gaben, mit CuO verbrannt, 29,4 ccm N bei 21° u. 750 mm.

Ber. für $C_{13}H_{22}O_8N_8$ ($M = 358$):		Gefunden:
N ₈	84	23,67 %.
	23,46

Dieses Salz erhält man in schönen blättrigen, durchsichtigen Aggregaten von tief blauer Farbe, die aber beim Trocknen im Exsikkator undurchsichtig und grün werden, wenn man eine starkverdünnte wäßrige Lösung von hippurylasparaginsäurem Ammoniak mit der berechneten Menge Kupfersulfatlösung versetzt. Das vakuumtrockene, grüne Salz enthält noch 3 Moleküle Kristallwasser. In Wasser ist es schwer löslich, beim Kochen damit zersetzt es sich unter Reduktionserscheinungen.

0,2122 g gaben gegläht 0,0411 g CuO.

0,2291 g gaben, mit CuO verbrannt, 14,6 ccm N bei 21° u. 741 mm.

Ber. für $C_{13}H_{12}O_8N_2Cu + 3H_2O$		Gefunden:
($M = 409,1$):		
N ₂	28	7,67 %
Cu	63,1	15,45 „
	15,42

I. Darstellung aus der Säure mit alkoholischer Salzsäure.

18 g Hippurylasparaginsäure werden mit 20 ccm 3–4-prozentigem salzsaurem Äthylalkohol bis zur klaren Lösung auf dem Wasserbad erhitzt und diese Lösung sodann in 100 ccm kaltes Wasser gegossen. Der anfangs ölförmig ausgeschiedene Ester erstarrt nach kurzer Zeit. Durch Umkristallisieren aus kochendem Wasser erhält man beim Erkalten der Flüssigkeit eine weiße Masse. Die abgesaugte, mit Wasser gewaschene Substanz schmilzt bei 92°. Hippurylasparaginsäureäthylester ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, sehr leicht löslich in Alkohol oder Benzol. Ausbeute etwa 70 %.

172 Curtius: Verkettung von Amidosäuren.

0,1335 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,2858 g CO₂ u. 0,0782 g H₂O.
 0,1196 g gaben, mit CuO verbrannt, 8,5 ccm N bei 19° u. 767 mm.

Ber. für C ₁₇ H ₂₂ O ₆ N ₂ (M = 350):			Gefunden:
C ₁₇	204	58,28	58,39 %
H ₂₂	22	6,29	6,50 „
N ₂	28	8,00	8,25 „

II. Darstellung aus dem Silbersalz mit Jodäthyl.

Behandelt man hippurylasparaginsäures Silber mit Jodäthyl und Alkohol in der Wärme und filtriert vom Jodsilber ab, so liefert das eingeeengte Filtrat nur geringe Mengen eines gelblichen Körpers, aus welchem sich der eben beschriebene Äthylester durch Umkristallisieren nicht gewinnen läßt.

Bei einem Versuch wurde das Silbersalz im Einschmelzrohr mit Äthyljodid bis gegen 100° erhitzt. Der Rohrinhalt bestand aus einem dicken rötlichen Syrup. Letzterer zeigte ein eigentümliches Verhalten, indem seine Lösung in wenig Wasser, nachdem sie vom Jodsilber getrennt war, beim Abkühlen auf etwa 10° zu einer tiefblauen Gallerte erstarrte, deren Farbe schon bei Handwärme schnell unter Verflüssigung wieder verschwand, durch abermaliges Kühlen aber wieder zum Vorschein kam. Die Substanz ist jodhaltig. Kocht man ihre Lösung in Wasser bis zum Verschwinden der auftretenden Joddämpfe, so zeigt sich beim Abkühlen die beschriebene Farbenreaktion nicht mehr. Setzt man von neuem etwas festes Jod zu, so löst sich dasselbe beim Erwärmen mit roter Farbe auf. Beim Erkalten tritt nunmehr wieder Blaufärbung ein. Der Vorgang erinnert in seiner Erscheinungsform und Abhängigkeit von der hier sehr niedrig liegenden Temperatur an die Jodstärke-Reaktion.

III. Darstellung aus Hippurazid und Asparaginsäureäthylester.

Hippurazid wird in die berechnete Menge frisch bereiteten Asparaginsäureesters, der mit der zehnfachen Menge trocknen Äthers verdünnt ist, allmählich eingetragen. Das Azid löst sich auf. Nach kurzer Zeit scheidet sich der neue Ester als weißes Pulver ab, das abgesaugt, mit Äther sorgfältig gewaschen und nach dem Trocknen aus heißem Wasser umkristallisiert wird. Schmelzpunkt wie oben 92°.

0,1317 g gaben, mit CuO verbrannt, 9,6 ccm N bei 22° und 756 mm.

Ber. für $C_{11}H_{22}O_6N_2$ (M = 350):			Gefunden:
N ₂	28	8,00	8,21 %.

Hippurylasparaginsäuremethylester,

I. Darstellung aus der Säure mit methylalkoholischer Salzsäure.

30 g Hippurylasparaginsäure werden mit 50 ccm 4 prozentigem salzsaurem Methylalkohol bis zur Lösung am Rückflußkühler gekocht. Die klare Lösung wird in 100 ccm Wasser gegossen, wobei sich der Ester sofort als gequollene, weiße Masse ausscheidet, die sich außerordentlich schwer filtrieren läßt. Zur Reinigung wird das so gut wie möglich abgesaugte Rohprodukt aus kochendem Wasser umkristallisiert und im Exsikkator getrocknet. Leicht löslich in Alkohol und Benzol. Schmelzp. 136° — 137°. Ausbeute etwa 65 %.

0,1608 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,3289 g CO₂ und 0,0839 g H₂O.

0,2945 g gaben, mit CuO verbrannt, 22,4 ccm N bei 18° und 759 mm.

Ber. für $C_{15}H_{18}O_6N_2$ (M = 322):			Gefunden:
C ₁₅	180	55,90	55,78 %
H ₁₈	18	5,59	5,79 „
N ₂	28	8,69	8,77 „

II. Darstellung aus dem Silbersalz mit Jodmethyl.

50 g hippurylasparaginsaures Silber wurden mit 100 ccm absolutem Alkohol und einem Überschuß von Jodmethyl eine Stunde am Rückflußkühler erhitzt und heiß filtriert. Nach mehrstündigem Stehen hatten sich 14 g Methylester ausgeschieden, die abfiltriert und aus Alkohol und Benzol umkristallisiert wurden. Schmelzp. 136°.

I. 0,1036 g gaben, mit CuO verbrannt, 8 ccm N bei 17° und 754 mm.

II. 0,2288 g gaben, mit CuO verbrannt, 17,9 ccm N bei 19° und 753 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{18}O_6N_2$			Gefunden:	
(M = 322):			I.	II.
N ₂	28	8,69	8,88	8,91 %.

Hippurylasparaginsäurehydrazid,

50 g Hippurylasparaginsäuremethylester werden auf dem Wasserbad unter Rückfluß in 150 ccm absolutem Alkohol gelöst und in die siedende Flüssigkeit 18 g Hydrazinhydrat auf einmal eingetragen. Schon nach etwa 5 Minuten erstarrt das Reaktionsgemisch zu einem festen Klumpen. Es wird noch zwei Stunden weiter erhitzt. Nach dem Erkalten wird die harte Masse in einer Reibschale mit Alkohol innig verrieben, abgesaugt und gut ausgewaschen. Das auf Tontellern an der Luft getrocknete Produkt ist rein weiß und quillt mit Alkohol beim Erhitzen stark auf, ohne sich zu lösen. Hippurylasparaginsäurehydrazid ist unlöslich in Äther und Benzol, leicht löslich in heißem, schwerer in kaltem Wasser. Es läßt sich durch Einleiten von Wasserdampf aus heißem Wasser gut umkristallisieren; beim sofortigen Abkühlen scheidet sich der größte Teil wieder aus. Während die so gewonnene Substanz wasserfrei ist, erhält man durch langsames Auskristallisieren aus viel Wasser eine Verbindung, welche noch ein Molekül Wasser enthält. Im Aussehen und Verhalten unterscheiden sich beide nicht voneinander. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 213,5°. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt ca. 90 %.

I. 0,0934 g wasserfreie Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 0,1673 g CO₂ und 0,0514 g H₂O.

0,1418 g wasserfreie Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 32,1 ccm N bei 20° und 760 mm.

II. 0,1616 g wasserfreie Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 0,2873 g CO₂ und 0,0808 g H₂O.

0,1369 g wasserfreie Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 31,4 ccm N bei 20° und 755 mm.

III. 0,2335 g wasserfreie Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 63,4 ccm N bei 18° und 754 mm.

Berechnet für C ₁₈ H ₁₈ O ₄ N ₆			Gefunden:		
(M = 322):			I.	II.	III.
C ₁₈	156	48,44	48,85	48,48	— %
H ₁₈	18	5,59	6,11	5,55	— „
N ₆	84	26,08	25,89	26,06	25,62 „

0,1828 g wasserhaltige Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 0,3053 g CO₂ und 0,1008 g H₂O.

0,2009 g wasserhaltige Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 42,6 ccm N bei 19° und 756 mm.

Berechnet für C₁₈H₁₈O₄N₆ + H₂O Gefunden:
(M = 340):

C ₁₈	156	45,88	45,67 %
H ₁₈	20	5,89	6,14 „
N ₆	84	24,70	24,25 „

Benzalhippurylasparaginsäurehydrazid,

Eine wäßrige Lösung des Hydrazids wird mit der berechneten Menge Benzaldehyd geschüttelt, das ausgeschiedene, weiße, schaumige Produkt abfiltriert und mit Wasser, Alkohol und Äther gut ausgewaschen. Die Verbindung ist in Wasser, Alkohol und Äther schwer löslich. Schmelzp. 204°.

I. 0,1277 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,3027 g CO₂ u. 0,0655 g H₂O.

0,1985 g gaben, mit CuO verbrannt, 29,6 ccm N bei 18° und 752 mm.

II. 0,4602 g gaben, mit CuO verbrannt, 68,6 ccm N bei 20° und 752 mm.

Berechnet für C₃₇H₃₆O₄N₆ Gefunden:
(M = 498):

			I.	II.
C ₃₇	324	65,06	64,64	— %.
H ₃₆	26	5,22	5,69	— „
N ₆	84	16,87	17,04	16,87 „

o-Oxybenzalhippurylasparaginsäurehydrazid,

Hippurylasparaginsäurehydrazid wird in der 25 fachen Menge Wasser unter Zusatz von Salzsäure gelöst und mit Salicylaldehyd geschüttelt. Der entstehende, voluminöse, schwach rötlich gefärbte Niederschlag wird mit Wasser und Alkohol gut ausgewaschen. Schmelzpunkt 209°. In Wasser und Alkohol schwer löslich, in Äther, Ligroin und Benzol unlöslich.

0,1938 g gaben, mit CuO verbrannt, 27,0 ccm N bei 22° u. 749 mm.

Ber. für C₂₇H₂₆O₆N₆ (M = 530): Gefunden:

N ₆	84	15,85	15,55 %.
----------------	----	-------	----------

Acetonhippurylasparaginsäurehydrazid,

Hippurylasparaginsäurehydrazid wird mit überschüssigem Aceton 6 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Das Hydrazid reagiert, ohne sich dabei zu lösen. Die abgesaugte Masse wird aus Alkohol umkristallisiert. Schmelzpunkt 183° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, schwerer in kaltem. Unlöslich in Äther, Ligroin und Benzol.

0,144 g gaben, mit CuO verbrannt, 27,2 ccm N bei 20° u. 749 mm.

Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{N}_6$ ($M = 402$):			Gefunden:
N ₆	84	20,89	21,28 %.

Salzsaures Hippurylasparaginsäurehydrazid,

Das Hydrazid wird in einer Reibschale mit kalter konzentrierter Salzsäure verrieben. Es löst sich unter Erwärmen, die Flüssigkeit erstarrt dann aber schnell zu einem weißen Brei, der im Exsikkator über Kali und Schwefelsäure bis zur Entfernung aller anhaftenden Salzsäure getrocknet wird. Das salzsaure Hydrazid zersetzt sich bei 125° und ist leicht löslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

0,1737 g gaben, mit CuO verbrannt, 32,2 ccm N bei 20° und 752 mm.

0,129 g gaben nach Carius 0,0875 g AgCl.

Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_6\text{Cl}_2$ ($M = 395$):			Gefunden:
N ₆	84	21,27	20,98 %
Cl ₂	71	17,93	17,13 „.

Benzoylhippurylasparaginsäurehydrazid,

Hippurylasparaginsäurehydrazid wird in schwach alkalischer, wäßriger Lösung mit der berechneten Menge Benzoylchlorid geschüttelt. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein weißes, flockiges Produkt aus. In überschüssigem Alkali leicht löslich. In heißem

Wasser und Alkohol schwer löslich, in Äther und Benzol unlöslich. Schmelzpt. 228°.

0,1461 g gaben, mit CuO verbrannt, 20,8 ccm N bei 20° u. 752 mm.

Ber. für $C_{17}H_{26}O_6N_8$ (M = 530):	Gefunden:
N ₈ 84	15,85
	16,11 %.

Hippurylasparaginsäureazid,

Die Darstellung dieses Azids gelingt nicht nach der für das Hippurazid¹⁾ angegebenen Methode: Einwirkung von Nitrit auf die essigsäure Lösung des Hydrazids, wohl aber nach folgendem Verfahren:

9,6 g Hippurylasparaginsäurehydrazid werden in 60 ccm $\frac{1}{1}$ -Normal-Salzsäure und 150 ccm Wasser gelöst und unter starker Abkühlung eine konzentrierte wäßrige Lösung von 4,5 g Natriumnitrit auf einmal hinzugefügt. Sofort beginnt unter stürmischer Gasentwicklung und starker Erwärmung die flockige Ausscheidung des Azids. Man läßt dieselbe sich ruhig vollziehen; schüttelt man nämlich nach dem Zusatz des Nitrits, so tritt völliges Verschmieren und Zusammenklumpen ein. Nach einer Viertelstunde wird abfiltriert und gut mit Eiswasser ausgewaschen. Die Ausbeute beträgt etwa 50 %.

Hippurylasparaginsäureazid schmilzt bei ungefähr 76°. Bei höherem Erhitzen verpufft es ohne Knall, wie Hippurazid. Es zersetzt sich schnell während des Trocknens und verpufft schon nach wenigen Tagen nicht mehr. In Alkali löst es sich mit gelbroter Farbe ohne vorübergehende Fluorescenz. Es löst sich leicht in kaltem Alkohol, schwer in Äther. In kaltem Wasser ist es unlöslich. Die Stickstoffbestimmungen gaben keine genauen, aber doch genügende Werte für den Beweis, daß das doppelte normale Azid der Säure vorlag.

I. 0,0709 g gaben, mit CuO verbrannt, 19 ccm N bei 18° und 759 mm.

II. 0,0615 g gaben, mit CuO verbrannt, 16,2 ccm N bei 19° und 760 mm.

III. 0,1208 g gaben, mit CuO verbrannt, 31,4 ccm N bei 18° und 758 mm.

IV. 0,031 g gaben, mit CuO verbrannt, 8 ccm N bei 18° u. 758 mm.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 52, 252 (1895).

178 Curtius: Verkettung von Amidosäuren.

V. 0,0471 g gaben, mit CuO verbrannt, 13,1 ccm N bei 22° und 741 mm.

VI. 0,1186 g gaben, mit CuO verbrannt, 32,2 ccm N bei 20° und 742 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{13}O_4N_3$ (M = 344):

N₃ 112 32,56 %.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
N	30,92	30,29	29,94	29,73	30,67	30,29 % N.

Hippurylasparaginsäureazid und Äthylalkohol,

5 g frisch bereitetes Hippurylasparaginsäureazid werden mit 50 ccm absolutem Alkohol so lange am Rückflußkühler erhitzt, bis die Stickstoffentwicklung beendet ist. Nach längerem Stehen scheidet sich ein sehr voluminöser, weißer Körper aus, der abfiltriert und aus wenig heißem Alkohol umkristallisiert wird. Das so erhaltene Urethan ist leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther, Ligroin und Benzol, unlöslich in Wasser. Schmelzp. 214°.

0,1579 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,3122 g CO₂ u. 0,09 g H₂O.

0,1704 g gaben, mit CuO verbrannt, 22,8 ccm N bei 19° u. 754 mm.

Ber. für $C_{17}H_{24}O_6N_4$ (M = 380):

Gefunden:

C ₁₇	204	53,68	53,92 %
H ₂₄	24	6,31	6,33 „
N ₄	56	14,74	15,25 „

Beim Digerieren des Urethans mit verdünnter Schwefelsäure entwickelte sich Kohlensäure. Die saure Lösung wurde darauf mit reinem essigsauren Phenylhydrazin versetzt und mehrere Tage auf 50°—60° erwärmt. Hierbei schieden sich allmählich gelbe Nadelchen ab, die alle charakteristischen Eigenschaften des Glyoxalphenylosazons (vgl. weiter oben Seite 159) besaßen.

Hippurylasparaginsäureazid und Wasser.

Hippurylasparaginsäureazid geht beim Kochen mit Wasser unter Entwicklung von Kohlensäure und Stickstoff in Lösung. Beim Abkühlen scheidet sich ein schwer löslicher Niederschlag ab, der sich aus heißem Wasser umkristallisieren läßt. Die Ana-

lysen gaben aber keine stimmende Zahlen für einen zu erwartenden Harnstoff.

Hippurylasparaginsäureamid,

Darstellung I. Frisch bereitetes, trocknes Hippurylasparaginsäureazid wird in Äther suspendiert und Ammoniak eingeleitet, nach eintägigem Stehen der Niederschlag abgesaugt und mit Äther ausgewaschen. Beim Trocknen im Vakuum verflüchtigt sich das bei der Reaktion gebildete Stickstoffammonium. Der Rückstand wird aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert.

- I. 0,1994 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,8902 g CO₂ u. 0,102 g H₂O.
0,126 g gaben, mit CuO verbrannt, 21 ccm N bei 16° und 746 mm.
- II. 0,1444 g gaben, mit CuO verbrannt, 24,2 ccm N bei 19° und 745 mm.

Berechnet für C ₁₃ H ₁₆ O ₄ N ₄			Gefunden:	
(M = 292):			I.	II.
C ₁₃	156	53,42	53,36	— %
H ₁₆	16	5,47	5,73	— „
N ₄	56	19,17	19,06	18,88 „

Darstellung II. Frisch dargestelltes, noch feuchtes Hippurylasparaginsäureazid wird in konzentriertes wäßriges Ammoniak eingetragen, wobei man mit Vorsicht arbeiten muß, da durch die Heftigkeit der Reaktion das Azid leicht verpufft. Nach mehrtägigem Stehen wird das entstandene Produkt abgesaugt, im Exsikkator getrocknet und in alkoholischer Lösung mit Tierkohle entfärbt.

0,125 g gaben, mit CuO verbrannt, 20,8 ccm N bei 20° u. 759 mm.

Ber. für C ₁₃ H ₁₆ O ₄ N ₄ (M = 292):			Gefunden:
N ₄	56	19,17	19,01 %.

Das Produkt zeigte in beiden Fällen die gleichen Eigenschaften. Es schmolz bei 223° unter Gelbfärbung und völliger Zersetzung und bildete weiße, perlmutterglänzende Blättchen, die in kaltem Wasser und in heißem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol schwerer löslich waren.

punkt 121° als Benzoësäure erwiesen. Der Röhreninhalt wurde im Wasserbade zur Trockne gebracht, der Rückstand mit Wasser unter Zusatz von Natronlauge aufgenommen und das Anilin mit Wasserdampf abgeblasen. Die stark alkalische, heiße Flüssigkeit wurde darauf mit Benzoylchlorid geschüttelt und nach dem Erkalten mit konzentrierter Salzsäure versetzt. Der so entstehende weiße Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das aus Benzoësäure, Hippursäure und eventuell Dibenzoyldiamidopropionsäure bestehende Produkt wurde mit Petroläther im Soxleth'schen Apparat extrahiert. Aus dem in Petroläther unlöslichen Rückstand wurde die Hippursäure durch zweimaliges Auskochen mit Wasser völlig entfernt. Es hinterblieb endlich eine schwach gelbgefärbte Säure, welche in Alkohol gelöst und zur Reinigung mit Tierkohle gekocht wurde. Aus dem alkoholischen Filtrat wurde die Substanz durch Zusatz von Wasser flockig weiß gefällt. Sie wurde durch ihren Schmelzp. 195° und durch eine Stickstoffbestimmung als die erwartete Dibenzoyldiamidopropionsäure¹⁾

charakterisiert.

0,2032 g gaben, mit CuO verbrannt, 16,4 ccm N bei 18° u. 744 mm.

Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$ ($M = 312$):		Gefunden:
N ₂	28	8,99
		9,12 %.

Hippurylasparaginsäureazid und p-Toluidin,

Hippurylasparaginsäureazid wurde in einem Überschuß von p-Toluidin und Äther gelöst. Nach mehreren Stunden hatte sich ein etwas bräunliches Produkt ausgeschieden, das abfiltriert und mit Äther gut ausgewaschen wurde. Der trockene Niederschlag wurde aus kochendem Alkohol umkristallisiert. In Wasser, Alkohol, Äther und Benzol ist die Verbindung schwer löslich. Schmelzp. 216°.

¹⁾ Klebs, Zeitschr. f. physiol. Chem. 19, 331 (1894).

182 Curtius: Verkettung von Amidosäuren.

- I. 0,0971 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,2332 g CO₂ u. 0,0586 g H₂O.
 0,1074 g gaben, mit CuO verbrannt, 14,6 ccm N bei 19° und 748 mm.
- II. 0,1077 g gaben, mit CuO verbrannt, 14,4 ccm N bei 18° und 755 mm

	Berechnet für C ₂₇ H ₂₉ O ₄ N ₅ (M = 487):		Gefunden:	
			I.	II.
C ₂₇	324	66,53	65,48	— %
H ₂₉	29	5,95	6,75	— „
N ₅	70	14,40	15,32	15,37 „.

Hippurylasparagylasparaginsäureester,

8 g Asparaginsäureester werden in einer Reibschale mit 20 ccm Äther vermischt und unter gutem Rühren 7 g völlig trocknes Hippurylasparaginsäureazid ziemlich schnell eingetragen. Die Masse erwärmt sich, der verdampfende Äther muß rechtzeitig ersetzt werden. Anfangs entsteht eine klare, zähe Flüssigkeit, welche jedoch schnell ganz fest wird und durch inniges Verreiben mit frischem Äther zu einem feinen, lockeren, weißen Pulver zerfällt. Der bei analoger Kondensation anderer Azide in Strömen entweichende Stickstoffwasserstoff kann hier kaum wahrgenommen werden. Das Produkt wird abfiltriert und, falls es noch klebrig ist, noch einmal mit frischem Äther verrieben. Die Ausbeute beträgt etwa 90 %.

Hippurylasparagylasparaginsäureester löst sich leicht in heißem Alkohol und Wasser und kann aus beiden, sowie aus Benzol und Chloroform umkristallisiert werden. In Wasser ist er in der Kälte schwerer löslich als in Alkohol und fällt daher auf Zusatz von kaltem Wasser zu seiner alkoholischen Lösung sofort aus.

- I. 0,1861 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,3664 g }
 CO₂ und 0,0992 g H₂O. }
 0,1213 g gaben, mit CuO verbrannt, 13,3 ccm N } Robprodukt.
 bei 18° und 770 mm. }

II. 0,1244 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,2484 g	Aus Wasser umkristalli- siert.
CO ₂ und 0,0732 g H ₂ O.	
0,0814 g gaben, mit CuO verbrannt, 8,4 ccm N bei 19° und 770 mm.	
III. 0,087 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,1727 g	Aus Wasser umkristalli- siert.
CO ₂ und 0,054 g H ₂ O.	
0,1082 g gaben, mit CuO verbrannt, 10,2 ccm N bei 15° und 760 mm.	
IV. 0,2231 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,4374 g	Aus Alkohol umkristalli- siert.
CO ₂ und 0,124 g H ₂ O.	
0,2229 g gaben, mit CuO verbrannt, 23,6 ccm N bei 18° und 745 mm.	
V. 0,2862 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,5582 g	Aus Alkohol umkristalli- siert.
CO ₂ und 0,1617 g H ₂ O.	
0,152 g gaben, mit CuO verbrannt, 16,7 ccm N bei 22° und 758 mm.	
VI. 0,2968 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,5808 g	Aus Alkohol durch Zusatz von Wasser gefällt.
CO ₂ und 0,1685 g H ₂ O.	
0,2745 g gaben, mit CuO verbrannt, 30 ccm N bei 18° und 746 mm.	

Berechnet für Hippurylasparagylasparaginsäureester
+ 1 Mol. Stickstoffwasserstoff

C₂₉H₄₁O₁₂N₇ (M = 679):

C ₂₉	348	51,25 %
H ₄₁	41	6,03 „
N ₇	98	14,42 „.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	53,69	54,45	54,13	53,47	53,19	53,37%
H	5,92	6,53	6,89	6,17	6,07	6,38 „
N	12,84	12,02	11,03	11,98	12,41	12,38 „.

Bei mehrmaligem Umkristallisieren aus heißem Alkohol verlor die Verbindung keinen Stickstoffwasserstoff. Verseift man dagegen die Substanz mit Natronlauge, so spaltet sie ihren gesamten Stickstoffwasserstoff ab und zwar etwa 5 bis 6 %. Zu diesem Zwecke wurde der Ester in einem Kolben mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Natronlauge im Überschuß bis zur völligen Lösung erwärmt, hierauf ein absteigender Kühler angeschlossen und durch einen Tropftrichter verdünnte Schwefelsäure bis zur deutlich sauren Reaktion zufließen gelassen. Durch Kochen der Flüssigkeit wurde aller Stickstoffwasserstoff in eine Volhardsche Vorlage, die mit überschüssiger $\frac{1}{10}$ -Normal-Natron-

lauge beschickt war, übergetrieben und der Inhalt der Vorlage mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure zurücktritiert.¹⁾

I. 0,7482 g, einmal aus Alkohol umkristallisiert, neutralisierten 8,1 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal NaOH, entsprechend 0,039 g oder 5,21 % N_3H .

II. 0,987 g, viermal aus Alkohol umkristallisiert, neutralisierten 14,1 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal NaOH, entsprechend 0,0538 g oder 5,45 % N_3H .

Auf Hippurylasparagylasparaginsäureester + 1 Mol. Stickstoffwasserstoff berechnen sich dagegen 6,33 % N_3H .

Die verschiedensten Proben dieses stickstoffwasserstoffhaltigen Esters gaben bei den Verbrennungen zwar unter sich nahe übereinstimmende Werte, aber keine Zahlen, welche genau auf die Formel des Hippurylasparagylasparaginsäureesters + 1 Molekül Stickstoffwasserstoff gepaßt hätten. Auch die Menge des bei obiger Verseifung gefundenen Stickstoffwasserstoffs entspricht nicht dieser Annahme.

Die Lösung des Esters in Wasser gibt die Biuretreaktion. Läßt man die heiße alkoholische Lösung erkalten, so erstarrt sie vollständig. Der Schmelzpunkt der Substanz lag fast bei jeder Darstellung verschieden, aber immer unter 150° .

Hippurylasparagylasparaginsäure,

6 g des Kondensationsproduktes von Hippurylasparaginsäureazid mit Asparaginsäureester wurden mit der gleichen Menge kristallisierten Barythydrats und 150 ccm Wasser kurze Zeit erhitzt und darauf Kohlensäure eingeleitet. Die filtrierte, klare Lösung wurde auf dem Wasserbade eingeeengt und im Exsikkator völlig verdunstet. Der trockene, sehr spröde Rückstand enthielt stickstoffwasserstoffsäures Barium.

0,6679 g des vakuumtrockenen Rückstands neutralisierten bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure 5,2 ccm vorgelegte $\frac{1}{10}$ -Normal-NaOH, entsprechend 0,0224 g oder 3,35 % N_3H .

Zur Entfernung des Stickstoffwasserstoffs wurde das Gemisch der erhaltenen Bariumsalze in Wasser gelöst und mit salpetersaurem Silber versetzt. Es entstand ein dicker, weißer

¹⁾ Vergl. Curtius u. Rissom, dies. Journ. [2] 58, 269 (1898).

Niederschlag, der abfiltriert und getrocknet wurde. Beim Erhitzen auf dem Spatel explodierte eine Probe unter heftigem Knall, ein Beweis für das Vorhandensein von Stickstoffsilber. Der gesamte Silberniederschlag wurde in Wasser suspendiert und in der Kälte Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die schwarz gewordene Masse wurde abfiltriert und durch das klare Filtrat, das heftig nach Stickstoffwasserstoff roch, einige Zeit zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs ein Luftstrom durchgesaugt. Die Lösung wurde im Exsikkator eingetrocknet, wobei ein durchsichtiger, die Gefäßwände überziehender, stark saurer, hygroskopischer Lack zurückblieb. Die so erhaltene Säure durch Umkristallisieren aus Wasser oder Alkohol zu reinigen, gelang wegen ihrer großen Löslichkeit in diesen Mitteln nicht. Sie enthielt stets noch kleine Mengen von Bariumsalzen.

0,0924 g gaben, mit CuO verbrannt, 8,4 ccm N bei 24° u. 757 mm.

Ber. für $C_{21}H_{24}O_{12}N_4$ (M = 524):		Gefunden:
N ₄	56	10,68
		10,14 %.

In dem zur Verbrennung benutzten Porzellanschiffchen ließen sich Spuren von Bariumkarbonat nachweisen.

Zur weiteren Reinigung wurde die Säure in Wasser gelöst, mit Ammoniak neutralisiert, aus dem Ammonsalz das Bleisalz gefällt und aus diesem durch Schwefelwasserstoff, wie vorher beim Silbersalz beschrieben, die freie Säure wiedergewonnen. Die im Vakuum eingetrocknete Lösung enthielt nun zwar kein Bariumsalz mehr, an Stelle desselben aber mitgerissenes Ammonsalz; denn sie entwickelte mit Natronlauge schon in der Kälte Ammoniak. Die Analysen ergaben dementsprechend jetzt einen höheren Stickstoffgehalt und zu wenig Kohlenstoff. Im Verbrennungsschiffchen befand sich kein Rückstand.

0,2891 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,4763 g CO₂ u. 0,122 g H₂O.

0,2782 g gaben, mit CuO verbrannt, 29,2 ccm N bei 22° u. 746 mm.

Ber. für $C_{21}H_{24}O_{12}N_4$ (M = 524):		Gefunden:
C ₂₁	252	48,09
H ₂₄	24	4,58
N ₄	56	10,68
		11,67 „.

Wurde das Kondensationsprodukt von Hippurylasparaginsäureazid und Asparaginsäureester mit der doppelten Menge Barythydrat längere Zeit gekocht, und dann auf

die eben beschriebene Weise die freie Säure dargestellt, so fand sich, daß letztere nunmehr, wenn auch nur zum geringeren Teil, zersetzt war und zwar in Hippurylasparaginsäure und Asparaginsäure. Denn beim Eintrocknen der Lösung schied sich vor dem völligen Verdunsten eine schwerer lösliche, in feinen Nadeln kristallisierende Substanz aus. Diese konnte durch wenig Eiswasser von der in Wasser spielend löslichen Hippurylasparagylasparaginsäure getrennt werden und erwies sich als reine Hippurylasparaginsäure vom Schmelzpunkt 191° .

0,1263 g gaben, mit CuO verbrannt, 10,7 ccm N bei 20° u. 747 mm.

Ber. für $C_{18}H_{14}O_6N_2$ (M = 294):			Gefunden:
N ₂	28	9,50	9,50 %.

Daß der aus dem Filtrat erhaltene leimartige Körper unzerstörte Hippurylasparagylasparaginsäure war, wurde durch Überführung in das Bariumsals nachgewiesen.

0,3317 g gaben, mit CuO verbrannt, 20,8 ccm N bei 20° u. 758 mm.

0,2952 g gaben geglüht 0,1497 g BaCO₃.

Ber. für $C_{21}H_{20}O_{12}N_4Ba_2$ (M = 792,8):			Gefunden:
N ₄	56	7,06	7,15 %
Ba ₂	272,8	34,40	35,19 „.

Hippurylasparagylasparaginsäure bildet farblose, durchscheinende, glänzende Stückchen, welche zwischen gekreuzten Nikols keine Polarisierung zeigen. Dieselben sind hygroskopisch und lösen sich schon in Spuren von Wasser zu einem klebrigen Syrup. Auch in kaltem Alkohol ist die Säure leicht löslich, in Äther oder andern indifferenten Mitteln unlöslich. Im Schmelzröhrchen wird sie unter 80° gelb und schmilzt gegen 100° unter Zersetzung. Beim Erhitzen auf dem Platinblech schmilzt die Verbindung zunächst und verbrennt dann außerordentlich leicht. Die wäßrige Lösung der Säure reagiert stark sauer und treibt aus Soda Kohlensäure aus.

Hippurylasparagylasparaginsäures Silber,

I. Verseifung des Esters mit Natronlauge.

Der rohe Ester wird am Rückflußkühler mit verdünnter Natronlauge so lange gekocht, bis klare Lösung eintritt, und nach dem Übersättigen mit verdünnter Schwefelsäure der gebildete Stickstoffwasserstoff abdestilliert. Die schwefelsaure Lösung wird filtriert, mit Natronlauge genau neutralisiert und mit Silbernitratlösung versetzt. Der entstehende voluminöse, weiße, in Wasser erheblich lösliche Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser und Alkohol sorgfältig ausgewaschen und im Exsikkator getrocknet. Das Salz löst sich in Salpetersäure und Ammoniak. Es war frei von Silbersulfat und zersetzte sich vollkommen gegen 173° .

0,192 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,191 g CO_2 u. 0,0492 g H_2O .
 0,132 g gaben, mit CuO verbrannt, 7,8 ccm N bei 16° u. 752 mm.
 0,3159 g gaben geglüht 0,1438 g Ag.

Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{12}\text{N}_4\text{Ag}_4$ (M = 951,6):			Gefunden:
C_{21}	252	26,49	27,13 %
H_{20}	20	2,10	2,85 „
N_4	56	5,88	6,82 „
Ag_4	431,6	45,35	45,53 „

Die Analyse zeigt, daß das so erhaltene Salz nicht sehr rein war.

II. Verseifung des Esters mit Barytwasser.

Die freie Säure wird aus dem rohen Ester, wie früher angegeben, dargestellt, mit Ammoniak wieder neutralisiert und aus der Lösung des Ammonsalzes nunmehr das reine Silbersalz mit Silbernitratlösung gefällt.

I. 0,1573 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,1526 g CO_2 u. 0,0391 g H_2O .
 0,2683 g gaben, mit CuO verbrannt, 14,2 ccm N bei 18° u. 761 mm.
 0,2416 g gaben geglüht 0,111 g Ag.

II. 0,0981 g gaben, mit CuO verbrannt, 5,2 ccm N bei 16° u. 755 mm.

Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{Ag}_4$			Gefunden:	
(M = 951,6)			I.	II.
C_{21}	252	26,49	26,46	— %
H_{20}	20	2,10	2,74	— „
N_4	56	5,88	6,12	6,14 „
Ag_4	431,6	45,35	45,94	— „

Hippurylasparagylasparaginsäures Barium,

Das Kondensationsprodukt von Hippurylasparaginsäureazid und Asparaginsäureester wird in die reine Säure, und diese in wäßriger Lösung durch Zusatz von etwas mehr als der berechneten Menge Barythydrat unter Einleiten von Kohlensäure in der Wärme in das Bariumsalz verwandelt. Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und anderen Lösungsmitteln. Es scheidet sich eigentümlich gequollen ab und zeigt trocken beim Erhitzen bis 260° keine Veränderung. Für die Analyse wurde es in Wasser gelöst und durch Zusatz von Alkohol wieder ausgeschieden.

0,2348 g gaben, mit CuO verbrannt, 16 ccm N bei 20° u. 751 mm.

0,1591 g gaben geglüht 0,0802 g BaCO₃.

Ber. für C₂₁H₂₀O₁₂N₄Ba₂ (M = 792,8): Gefunden:

N ₄	56	7,06	7,62 %
Ba ₂	272,8	34,40	35,07 „

Hippurylasparagylasparaginsäures Blei,

Zu seiner Darstellung wurde das Kondensationsprodukt von Hippurylasparaginsäureazid und Asparaginsäureester wie beschrieben über das Barium- und Silbersalz in die Säure übergeführt. Diese wurde wiederum in das Bariumsalz verwandelt, letzteres in ziemlich viel Wasser gelöst und in der Kälte mit Bleinitrat versetzt. Sofort schied sich ein in Wasser schwer lösliches, weißes Salz aus, das abfiltriert und zur Entfernung mit niedergerissener Bariumsalze sehr gut mit Wasser ausgewaschen wurde. Hippurylasparagylasparaginsäures Blei bildet ein weißes, in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter lösliches Pulver. In Alkohol ist es sehr schwer löslich. Das Salz enthielt immer noch Spuren von Bariumsalz.

0,1165 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,1116 g CO₂ u. 0,0284 g H₂O.
 0,0942 g gaben, mit CuO verbrannt, 5,8 ccm N bei 18° u. 754 mm.
 0,1634 g gaben, mit Schwefelsäure abgeraucht, 0,101 g PbSO₄.

Ber. für C ₂₁ H ₃₀ O ₁₂ N ₄ Pb ₂ (M = 933,8):			Gefunden:
C ₂₁	252	26,98	26,12 %
H ₃₀	20	2,14	2,71 „
N ₄	56	5,97	7,16 „
Pb ₂	413,8	44,31	42,25 „

Hippurylasparagylasparaginsäurehydrazid,

16 g des stickstoffwasserstoffhaltigen Kondensationsprodukts von Hippurylasparaginsäureazid und Asparaginsäureester werden in 200 ccm heißem absolutem Alkohol gelöst, filtriert, und in die warme Lösung Hydrazinhydrat gegeben. Nach einigen Stunden erstarrt die ganze Masse zu einem fast festen, durchscheinenden Produkt. Letzteres wird zur Reinigung in Wasser gelöst und durch Zusatz von Alkohol wieder gefällt. Nach dem Absaugen und Trocknen im Exsikkator bildet das Hydrazid ein weißes Pulver vom Schmelzp. 176° unter Gelbfärbung und Zersetzung nach vorangegangenen Sintern. Ausbeute: 13 g.

0,154 g vakuumtrockne Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 0,2428 g CO₂ und 0,0872 g H₂O.

Ber. für C ₂₁ H ₃₂ O ₈ N ₁₂ (M = 580):			Gefunden:
C ₂₁	252	43,45	42,99 %
H ₃₂	32	5,52	6,29 „

Durch mehrstündiges Trocknen bei 100° verlor das Hydrazid kaum an Gewicht; die getrocknete Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1376 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,2183 g CO₂ u. 0,0808 g H₂O.
 0,1802 g gaben, mit CuO verbrannt, 45,3 ccm N bei 20° u. 760 mm.

Ber. für C ₂₁ H ₃₂ O ₈ N ₁₂ (M = 580):			Gefunden:
C ₂₁	252	43,45	43,29 %
H ₃₂	32	5,52	6,52 „
N ₁₂	168	28,94	28,76 „

Hippurylasparagylasparaginsäurehydrazid ist schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in kaltem Wasser. Es reduziert ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte und Fehlingsche Lösung bei gelindem Erwärmen.

Das Hydrazid wird in wäßriger Lösung mit Benzaldehyd geschüttelt, wobei sofort ein weißes flockiges Produkt entsteht. Dasselbe wird mit Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und mit Äther sorgfältig verrieben. Die Verbindung ist in Alkohol und Äther sehr schwer löslich. Beim Erhitzen beginnt sie bei 150° zu sintern und schmilzt dann unscharf unter Zersetzung.

I. 0,0666 g gaben, mit CuO verbrannt, 10,4 ccm N bei 19° und 757 mm.

II. 0,241 g gaben, mit CuO verbrannt, 37,8 ccm N bei 20° und 759 mm.

Berechnet für $\text{C}_{46}\text{H}_{48}\text{O}_8\text{N}_{12}$			Gefunden:	
(M = 932):			I.	II.
N_{12}	168	18,02	17,89	17,92 %.

3 g Hippurylasparagylasparaginsäurehydrazid werden in 22 ccm $\frac{1}{1}$ -Normal-Salzsäure gelöst, mit 50 ccm Wasser verdünnt und unter Kühlung langsam mit einer konzentrierten Lösung von 1,4 g Natriumnitrit versetzt. Sofort beginnt die Ausscheidung eines weißen, flockigen Körpers unter starker Gasentwicklung. Auch hier verschmiert das Produkt leicht, wenn die Flüssigkeit während der Reaktion geschüttelt wird. Nach 10 Minuten wird abfiltriert und gut mit Wasser ausgewaschen.

Hippurylasparagylasparaginsäurehydraziazid hält sich trocken unverändert im Exsikkator. Beim Erhitzen auf dem Spatel verpufft es ohne Knall. Es ist unlöslich in Äther, leicht löslich in kaltem Alkohol, schwer in kaltem Wasser. Beim Kochen mit Wasser oder Alkohol zersetzt es sich unter Gasentwicklung. Die dabei entstehenden Produkte wurden noch nicht untersucht.

Zu den nachstehenden Stickstoffbestimmungen dienten Proben von Aziden verschiedener Darstellung.

I. 0,205 g gaben, mit CuO verbrannt, 53 ccm N bei 20° und 750 mm.

II. 0,2668 g gaben, mit CuO verbrannt, 67,5 ccm N bei 21° und 755 mm.

III. 0,0736 g gaben, mit CuO verbrannt, 18,3 ccm N bei 20° und 756 mm.

IV. 0,2704 g gaben, mit CuO verbrannt, 71,1 ccm N bei 20° und 731 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{22}O_8N_{12}$			Gefunden:			
(M = 570):			I.	II.	III.	IV.
N_{12}	168	29,78	29,16	28,61	28,80	28,90 %.

Hippurylasparagylasparaginsäurehydrazianilid,

Hippurylasparagylasparaginsäurehydraziazid wird in eine Mischung von überschüssigem Anilin und Äther langsam eingetragen. Unter starker Wärmeentwicklung und Entweichen von Stickstoffwasserstoff löst es sich auf. Nach mehreren Stunden wird die halberstarrte Masse mit viel Äther vermengt. Das abfiltrierte Produkt ist in Äther unlöslich, in heißem Alkohol und Wasser schwer löslich. Hippurylasparagylasparaginsäurehydrazianilid zersetzt sich gegen 147°. Zur Reinigung wird es in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt.

I. 0,1624 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,3516 g CO_2 u. 0,0857 g H_2O .
 0,2424 g gaben, mit CuO verbrannt, 38,6 ccm N bei 19° und 749 mm.

192 Curtius: Verkettung von Amidosäuren.

II. 0,1782 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,3876 g CO₂ u. 0,0846 g H₂O.
0,2049 g gaben, mit CuO verbrannt, 31 cem N bei 20° und 748 mm.

Berechnet für C ₃₃ H ₃₄ O ₈ N ₈ (M = 670):			Gefunden:	
			I.	II.
C ₃₃	396	59,10	59,05	59,32 %
H ₃₄	34	5,07	5,86	5,80 „
N ₈	112	16,71	18,02	17,02 „

1,8 g Hydrazianilid wurden mit 10 cem konzentrierter Salzsäure 12 Stunden im Rohre auf 160° erhitzt. Der Rohrinhalt ward zur Trockne gebracht, mit Wasser aufgenommen und mit Benzaldehyd geschüttelt. Sofort entstand ein voluminöser, gelber Niederschlag, der als Benzaldazin identifiziert wurde.

Berechnet für 1 Mol. Benzaldazin aus C ₃₃ H ₃₄ O ₈ N ₈ :		Gefunden:
Benzaldazin	0,56 g	0,25 g.

Hippurylasparagylasparaginsäurehydraziazid und Asparaginsäureester.

Wird Hippurylasparagylasparaginsäurehydraziazid in der früher angegebenen Weise mit Asparaginsäureester kondensiert, so wird nur wenig Stickstoffwasserstoff frei. Das leichte, weiße Produkt gibt dagegen beim Verseifen mit Alkali und Destillieren mit Schwefelsäure ganz erhebliche Mengen Stickstoffwasserstoff ab. Dasselbe wurde noch nicht näher untersucht.

Hippuryldiasparagylasparaginsäurehydrazihydrazid,
C₆H₅CO.NHCH₂CO.NHCHCO.NHCHCO . NHCHCO.NHNH₂

Dieses Hydrazid wird erhalten, wenn man das Kondensationsprodukt von Hippurylasparagylasparaginsäurehydraziazid und Asparaginsäureester in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Hydrazinhydrat einige Stunden in der Kälte stehen läßt, das erstarrte Gemisch abpreßt und mit Alkohol auswäscht. Die Substanz ist fast unlöslich in Alkohol, dagegen leicht löslich in Wasser. Beim Erhitzen sintert sie gegen 151° zusammen und schmilzt unter Dunkelfärbung bei 175°.

Da bisher nur ganz geringe Mengen dieses Hydrazids erhalten werden konnten, so wurden dieselben zur Charakterisierung direkt in die Benzalverbindung verwandelt.

Benzalhippuryldiasparagylasparaginsäurehydrazid-

hydrazid,

Hippuryldiasparagylasparaginsäurehydrazidhydrazid wird in wäßriger Lösung mit Benzaldehyd geschüttelt. Der sofort entstehende weiße, flockige Niederschlag wird mit Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und durch Digerieren mit Äther gereinigt. Lockeres Pulver, das sehr unscharf unter Zersetzung bei ca. 190° schmilzt unter Sintern von 175° an.

0,212 g gaben, mit CuO verbrannt, 36,8 ccm N bei 20° u. 752 mm.

Ber. für $\text{C}_{57}\text{H}_{58}\text{O}_{12}\text{N}_{18}$ (M = 1158):		Gefunden:
N ₁₈	224	19,35
		19,65 %.

Anhang.

Hippurylasparagylglycinäthylester,

6 g Hippurylasparaginsäureazid werden, wie bei der Kondensation von Hippurylasparaginsäureazid und Asparaginsäureester angegeben, mit 4 g Glykokollester in Reaktion gebracht. Das erhaltene Produkt ist vollkommen frei von Stickstoffwasserstoff, schmilzt bei 195° und läßt sich aus heißem Alkohol und Wasser gut umkristallisieren. Ausbeute fast quantitativ.

I. 0,1643 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,3301 g CO₂ u. 0,0938 g H₂O.
0,1617 g gaben, mit CuO verbrannt, 18,4 ccm N bei 21° und 757 mm.

II. 0,1766 g gaben, mit CuO verbrannt, 20 ccm N bei 22° und 751 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{28}O_8N_4$ ($M = 464$):			Gefunden:	
			I.	II.
C_{21}	252	54,31	54,79	— %
H_{28}	28	6,03	6,34	— „
N_4	56	12,07	12,90	12,66 „.

Hippurylglycinäthylester,
 $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH_2COOC_2H_5$
 (aus Hippurazid und Glykokollester).

18 g Glykokollester werden mit Äther verdünnt und nach und nach 30 g Hippurazid eingetragen. Das Produkt wird abfiltriert und mit Äther gut ausgewaschen. Schmelzpunkt des Rohproduktes 112° . Dasselbe gibt mit Natronlauge die Fluorescenz-Erscheinung des Hippurazids. Das Gemenge von Hippurylglykokollester und Hippurazid wird zur Entfernung des letzteren mit heißem Wasser übergossen, wobei sich der Ester löst, während das noch vorhandene Hippurazid nicht angegriffen wird. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten Hippurylglykokollester¹⁾ von den bekannten Eigenschaften in feinen Nadelchen aus; er wurde zur Analyse nochmals aus Wasser umkristallisiert. Schmelzp. 117° .

0,1546 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,3342 g CO_2 u. 0,0844 g H_2O .
 0,2406 g gaben, mit CuO verbrannt, 22,2 ccm N bei 21° u. 763 mm.

Ber. für $C_{13}H_{18}O_4N_2$ ($M = 264$):			Gefunden:
C_{13}	156	59,09	58,96 %
H_{18}	18	6,06	6,11 „
N_2	28	10,61	10,55 „.

Experimentell abgeschlossen November 1903.

¹⁾ Curtius, dies. Journ. [2] **26**, 192 (1882). Vergleiche ferner die vorstehende II. Abhandlung.