

Über die Darstellung der α -Acylamidoketone aus α -Aminosäuren

Von

N. Gerenčević, A. Častek, M. Šateva, J. Plušćec und M. Proštenik

Aus dem Institut für Chemie und Biochemie, Medizinische Fakultät
der Universität Zagreb (Kroatien, Jugoslawien)

(Eingegangen am 6. Dezember 1965)

Kurz- und langkettige α -Aminosäuren (bis zu 18 C-Atomen) und Carbonsäureanhydride (von Säuren bis zu 18 C-Atomen) wurden in Pyridin der klassischen *Dakin—West*-Reaktion unterworfen. Auf einfache Weise und in befriedigenden Ausbeuten wurde eine Reihe von α -Acylamidoketonen (**1—21**) mit Kettenlängen bis zu 25 C-Atomen dargestellt. Zur Charakterisierung wurden die Ketone in 2,4-Dinitrophenylhydrazone und Oxime übergeführt.

The classical *Dakin—West* reaction was applied to both short- and long-chain α -amino acids (up to 18 C-atoms) and carboxylic acid anhydrides (acids containing up to 18 C-atoms). Thus, a series of α -acylamido ketones (**1—21**) with a chain length of up to 25 C-atoms were readily prepared in satisfactory yields. For characterization the ketones were converted into their 2,4-dinitrophenylhydrazones and oximes.

Die decarboxylierende Acylierung von α -Aminosäuren mit Acetanhydrid und Pyridin ist schon längere Zeit als *Dakin—West*-Reaktion bekannt^{1, 2}. Vor kurzem konnte gezeigt werden, daß die Bildung der α -Acylamidoketone über cyclische Zwischenstufen verläuft^{3–5}. Die wert-

¹ H. D. *Dakin* und R. *West*, J. Biol. Chem. **78**, 91, 757 (1928).

² P. A. *Levene* und R. E. *Steiger*, J. Biol. Chem. **74**, 689 (1927); **79**, 95 (1928).

³ G. H. *Cleland* und C. *Niemann*, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 841 (1949).

⁴ R. *Huisgen*, H. *Gotthardt*, H. O. *Bayer* und F. C. *Schaefer*, Angew. Chem. **76**, 185 (1964).

⁵ R. *Knorr*, Angew. Chem. **77**, 729 (1965).

volle Reaktion, mit deren Hilfe man die Carboxylgruppe der Aminosäuren durch eine Kohlenstoffkette ersetzen kann, hat überraschenderweise bisher nur beschränkte Anwendung gefunden; auf diesem Wege ist nur eine kleinere Anzahl von α -Acylamidoketonen, ausgehend von natürlichen Aminosäuren und Anhydriden kurzkettiger Carbonsäuren, dargestellt worden.

In der vorliegenden Abhandlung sollte untersucht werden, ob die *Dakin—West*-Reaktion auch mit den mittel- und langkettigen α -Aminosäuren und Carbonsäureanhydriden ausführbar ist. Dabei sollte eine für präparative Zwecke allgemein verwendbare und einfache Methode zur Darstellung von sonst schwer zugänglichen α -Acylamidoketonen ausgearbeitet werden. Die letzteren waren für uns als Ausgangssubstanzen für die Synthese von Verbindungen der Sphingosin- und Neerosaminreihe sowie für die Darstellung einiger heterocyclischer Systeme von Interesse. Über die ersten Versuche in dieser Richtung ist unlängst kurz berichtet worden⁶⁻⁸.

Wir haben die Synthesen mit einem oder zwei langkettigen Ausgangsstoffen durchgeführt und einerseits natürliche oder racemische Aminosäuren (Alanin, Phenylalanin, Norvalin, Leucin, 2-Amino-laurinsäure, 2-Aminopalmitinsäure, 2-Amino-margarinsäure und 2-Amino-stearinsäure), andererseits die Anhydride der Essigsäure, Äthoxyessigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure verwendet. In zwei Fällen (Substanzen **2** und **4**) wurde N-Acetylnorvalin zur Reaktion gebracht. Die langkettigen α -Aminosäuren waren aus den entsprechenden 2-Brom-fettsäuren und wäßrigem Ammoniak (24%) im Autoklaven bei 100° leicht herzustellen. Die Anhydride wurden durch Kochen der Carbonsäuren mit Acetanhydrid und Abdestillieren der gebildeten Essigsäure gewonnen.

Die Umsetzung von Aminosäure (1 Mol), Anhydrid (3—5 Mol) und Pyridin (3—20 Mol) erfolgte bei 120—160°. Nach mehrstündigem Rühren wurden die α -Acylamidoketone in einer Ausbeute von 13—80% isoliert. Bei den Umsetzungen mit den langkettigen Anhydriden war ein großer Pyridinüberschuß notwendig. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die niedrigen Ausbeuten in einigen Fällen (Ketone **8**, **12** und **19**) bei sorgfältiger Wiederholung der Versuche erhöht werden könnten. Auf diese Weise gelangte man zu Ketonen mit einer Kettenlänge von bis zu 25 C-Atomen. Eine Übersicht über die dargestellten Verbindungen gibt Tab. 1, die

⁶ M. Proštenik, N. Gerenčević, J. Plušec und M. Šateva, Naturwiss. **47**, 496 (1960).

⁷ N. Gerenčević und M. Proštenik, Kemija u industriji [Zagreb] **13**, 98 (1964); Chem. Abstr. **62**, 2852 (1965).

⁸ N. Gerenčević, A. Častek und M. Proštenik, Bull. sci. Yougosl., Sec. A. **10**, 34 (1965).

meisten konnten in analysenreinem Zustand erhalten werden. Die Mehrheit der so gewonnenen α -Acylamidoketone wurde durch Umsetzung mit einer äthanol. Lösung von 2,4-Dinitrophenyl-hydrazin-hydrochlorid in 2,4-Dinitrophenylhydrazone übergeführt. In vier Fällen (12, 13, 14 und 17)

Tabelle 1. Übersicht über die dargestellten α -Acylamidoketone
$$\begin{array}{c} \text{R}_1-\text{CH}-\text{CO}-\text{R}_2 \\ | \\ \text{NH}-\text{CO}-\text{R}_3 \end{array}$$

Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	Ausb., % d. Th.
1	CH ₃	CH ₃ (CH ₂) ₂	CH ₃ (CH ₂) ₂	48,3
2	CH ₃ (CH ₂) ₂	CH ₃ CH ₂	CH ₃	55,5
3	CH ₃ (CH ₂) ₂	CH ₃ CH ₂	CH ₃ CH ₂	45,5
4	CH ₃ (CH ₂) ₂	CH ₃ (CH ₂) ₂	CH ₃	72,5
5	CH ₃ (CH ₂) ₂	CH ₃ (CH ₂) ₆	CH ₃ (CH ₂) ₆	80
6	CH ₃ (CH ₂) ₂	CH ₃ (CH ₂) ₁₀	CH ₃ (CH ₂) ₁₀	17,7
7	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃ (CH ₂) ₄	CH ₃ (CH ₂) ₄	43,9
8	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃ (CH ₂) ₆	CH ₃ (CH ₂) ₆	13
9	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃ (CH ₂) ₈	CH ₃ (CH ₂) ₈	42,8
10	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃ (CH ₂) ₁₀	CH ₃ (CH ₂) ₁₀	37,1
11	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃ (CH ₂) ₁₂	CH ₃ (CH ₂) ₁₂	38,3
12	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃ (CH ₂) ₁₄	CH ₃ (CH ₂) ₁₄	12,9
13	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃ (CH ₂) ₁₆	CH ₃ (CH ₂) ₁₆	35,8
14	CH ₃ (CH ₂) ₉	CH ₃	CH ₃	80
15	CH ₃ (CH ₂) ₉	CH ₃ (CH ₂) ₂	CH ₃ (CH ₂) ₂	26,3
16	CH ₃ (CH ₂) ₁₃	CH ₃	CH ₃	42,8
17	CH ₃ (CH ₂) ₁₄	(CH ₃) ₂ CH	(CH ₃) ₂ CH	36,5
18	CH ₃ (CH ₂) ₁₅	CH ₃	CH ₃	49
19	CH ₃ (CH ₂) ₁₅	CH ₃ (CH ₂) ₆	CH ₃ (CH ₂) ₆	19,7
20	CH ₃ (CH ₂) ₁₅	C ₂ H ₅ OCH ₂	C ₂ H ₅ OCH ₂	51,2
21	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃ (CH ₂) ₄	CH ₃ (CH ₂) ₄	43,6

wurden mit einer äthanol. Lösung von Hydroxylaminacetat gut kristallisierte Oxime dargestellt. 2,4-Dinitrophenylhydrazone und Oxime erwiesen sich als besonders geeignet für die Charakterisierung der α -Acylamidoketone.

Die Synthese liefert offenbar die optisch inaktiven α -Acylamidoketone, weil unter den Bedingungen der *Dakin—West*-Reaktion weitgehende Racemisierung eintritt.

Das hier beschriebene Verfahren ermöglicht die bequeme Darstellung einer großen Zahl von α -Acylamidoketonen aus α -Aminosäuren und Carbonsäureanhydriden beliebiger Kettenlänge, mindestens im untersuchten Bereiche (Ketone bis zu 25 C-Atomen).

Experimenteller Teil

Sämtliche Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Ausgangsmaterialien

α -Amino-carbonsäuren: Alanin, Phenylalanin, Norvalin und Leucin waren Handelsprodukte. Die höheren Homologen wurden nach einer etwas modifizierten Vorschrift von *Hell* u. Mitarb.⁹ erhalten: 2-Brom-fettsäure (0,1 Mol) und wäßr. 24proz. NH_3 wurden im Autoklaven 8 Stdn. auf 100° erhitzt. Das Rohprodukt wurde abgesaugt, getrocknet und aus Eisessig umkristallisiert. Die Ausb. betrug 55–80%. Folgende Verbindungen wurden hergestellt: 2-Amino-laurinsäure (Schmp. $231\text{--}235^\circ$), 2-Amino-palmitinsäure (Schmp. $220\text{--}225^\circ$), 2-Amino-margarinsäure (Schmp. 220°) und 2-Amino-stearinsäure (Schmp. $218\text{--}220^\circ$).

Carbonsäureanhydride: Die Herstellung der Anhydride erfolgte mit kleinen Abänderungen nach dem Verfahren von *Holde* u. Mitarb.¹⁰. Die Säuren wurden mit einem Überschuß von Ac_2O 2 Stdn. zum schwachen Sieden erhitzt. Aus dem Reaktionsgemisch wurde das überschüssige Ac_2O und die durch die Reaktion entstandene Essigsäure mittels einer Kolonne langsam abdestilliert. Die Anhydride niederer Säuren (bis C_8) wurden dann im Vak. destilliert, die Anhydride höherer Säuren im Vak. von den letzten Spuren Essigsäure und Ac_2O befreit und ohne weiterer Reinigung für die Ketonsynthese verwendet.

α -Acylamidoketone

Allgemeine Darstellung: Das Gemisch von 2-Amino-carbonsäure (1 Mol), Carbonsäureanhydrid (3 bis 5 Mol) und trockenem Pyridin (3 bis 20 Mol) wurde 10 Stdn. unter Feuchtigkeitsausschluß bei $120\text{--}160^\circ$ gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch der Wasserdampfdestillation unterworfen. Der Destillationsrückstand wurde mit Äther ausgezogen und die erhaltene Lösung nach A (Ketone 1–4) oder B (Ketone 5–21) verarbeitet.

A. Die vereinigten Ätherextrakte wurden nacheinander mit $2n\text{-H}_2\text{SO}_4$ -Lösung, Wasser und anschließend mit $2n\text{-Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 wird der Äther verdampft und der ölige Rückstand im Vak. destilliert.

B. Die Ätherextrakte wurden vorsichtig mit gesätt. NaHCO_3 -Lösung gewaschen, um die gebildeten langkettigen Carbonsäuren zu beseitigen. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 und Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand in Benzol gelöst und auf einer Al_2O_3 -Säule (Al_2O_3 neutral „Fluka“) chromatographiert. Die Benzoleluate lieferten teils ölige, teils kristallinische Produkte, welche entweder durch Vakuumdestillation oder durch Umkristallisieren aus geeignetem Lösungsmittel gereinigt wurden.

Darstellung der 2,4-Dinitrophenylhydrazone

Die äthanol. Lösung des Ketons wurde mit der ber. Menge 2,4-Dinitrophenylhydrazin-hydrochlorid in 95proz. Äthanol umgesetzt und das Gemisch 1 Stde. gekocht. Nach dem Erkalten wurden die entstehenden Hydrazone abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert. Die Hydrazone sind orange-gelb.

⁹ C. *Hell* und Ch. *Jordanow*, Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 941 (1891); C. *Hell* und J. *Sadomsky*, Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 2395 (1891).

¹⁰ D. *Holde*, J. *Ripper* und F. *Zadek*, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 103 (1924); D. *Holde* und R. *Gottnar*, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 1418 (1925).

Darstellung der Oxime

Die Äthanol. Lösung des Ketons wurde mit einer Lösung von Hydroxylaminacetat in absol. Äthanol 1 Stde. gekocht. Das Reagens wurde durch Verreiben der äquimol. Mengen von Hydroxylamin-hydrochlorid und krist. Natriumacetat und nachfolgende Extraktion des entstandenen Breis mit absol. Äthanol hergestellt. Die aus der eingeengten Reaktionslösung gewonnene Oxime wurden aus absol. Äthanol umkristallisiert.

2-Butyramido-hexanon-(3) (1)

Aus 1,78 g (0,02 Mol) D,L-Alanin, 15,8 g (0,1 Mol) Buttersäureanhydrid und 15 g (0,228 Mol) Pyridin. Farbloses Öl, 1,4 g, Sdp._{0,1} 84—85°.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 155°.

C₁₆H₂₃N₅O₅. Ber. C 52,59, H 6,35. Gef. C 52,55, H 6,22.

4-Acetamido-heptanon-(3) (2)

Aus 9,64 g (0,061 Mol) Acetyl-norvalin, 64,56 g (0,496 Mol) Propionsäureanhydrid und 39,32 g (0,496 Mol) Pyridin. Farbloses Öl, 5,8 g, Sdp._{0,12} 82—84°.

C₉H₁₇NO₂. Ber. C 63,12, H 10,01. Gef. C 63,00, H 9,98.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 189—191°.

C₁₅H₂₁N₅O₅. Ber. N 19,93. Gef. N 20,08.

4-Propionamido-heptanon-(3) (3)

Aus 14,53 g (0,124 Mol) Norvalin, 64,56 g (0,496 Mol) Propionsäureanhydrid und 39,32 g (0,496 Mol) Pyridin. Farbloses Öl, 10,45 g, Sdp._{0,1} 76—82°.

C₁₀H₁₉NO₂. Ber. N 7,56. Gef. N 7,54.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 191—193°.

C₁₆H₂₃N₅O₅. Ber. C 52,59, H 6,34, N 19,17.
Gef. C 52,18, H 6,33, N 19,60.

5-Acetamido-octanon-(4) (4)

Aus 1,6 g (0,01 Mol) Acetylnorvalin, 4,74 g (0,03 Mol) Buttersäureanhydrid und 3,95 g (0,05 Mol) Pyridin. Farbloses Öl, 1,35 g, Sdp._{0,05} 100—110°.

C₁₀H₁₉NO₂. Ber. C 64,83, H 10,39, N 7,56.
Gef. C 65,19, H 10,37, N 7,12.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 185—186°.

C₁₆H₂₈N₅O₅. Ber. N 19,17. Gef. N 18,45.

4-Octanoylamido-dodecanon-(5) (5)

Aus 1,17 g (0,01 Mol) Norvalin, 13,5 g (0,05 Mol) Caprylsäureanhydrid und 10 g (0,152 Mol) Pyridin. Gelbliches Öl, 2,6 g.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 129°.

$C_{26}H_{43}N_5O_5$. Ber. C 61,75, H 8,57. Gef. C 61,99, H 8,59.

4-Dodecanoylamido-hexadecanon-(5) (6)

Aus 10 g (0,085 Mol) Norvalin, 130 g (0,34 Mol) Laurinsäureanhydrid und 13,4 g (0,17 Mol) Pyridin. Farblose Kristalle, 6,4 g, Schmp. 64—65°.

$C_{28}H_{55}NO_2$. Ber. C 76,82, H 12,66, N 3,20.

Gef. C 77,19, H 12,25, N 3,36.

2-Methyl-4-hexanoylamido-decanon-(5) (7)

Aus 8,13 g (0,062 Mol) L-Leucin, 39,55 g (0,186 Mol) Capronsäureanhydrid und 19,6 g (0,248 Mol) Pyridin. Farbloses Öl, 7,71 g, Sdp._{0.1} 110—113°, welches nach einigen Stunden kristallinisch erstarrte.

$C_{17}H_{33}NO_2$. Ber. C 72,03, H 11,73, N 4,94.

Gef. C 72,07, H 11,51, N 5,10.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 117—121°.

$C_{23}H_{37}N_5O_5$. Ber. C 59,59, H 8,05. Gef. C 59,53, H 7,71.

2-Methyl-4-octanoylamido-dodecanon-(5) (8)

Aus 4,59 g (0,035 Mol) L-Leucin, 37,5 g (0,14 Mol) Caprylsäureanhydrid und 11,08 g (0,14 Mol) Pyridin. Farbloses Öl, 1,55 g, Sdp._{0.06} 148—150°.

$C_{21}H_{41}NO_2$. Ber. C 74,28, H 12,17, N 4,13.

Gef. C 73,93, H 11,60, N 4,65.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 122—124°.

$C_{27}H_{45}N_5O_5$. Ber. C 62,40, H 8,73, N 13,48.

Gef. C 62,83, H 8,70, N 13,85.

2-Methyl-4-decanoylamido-tetradecanon-(5) (9)

Aus 13,12 g (0,1 Mol) L-Leucin, 130,6 g (0,4 Mol) Caprinsäureanhydrid und 94,92 g (1,2 Mol) Pyridin. Farbloses Öl, 18,46 g, Sdp._{0.15} 160—165°, welches bald kristallinisch erstarrte.

$C_{25}H_{49}NO_2$. Ber. N 3,54. Gef. N 3,64.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 96—98°.

$C_{31}H_{53}N_5O_5$. Ber. N 12,16. Gef. N 12,67.

2-Methyl-4-dodecanoylamido-hexadecanon-(5) (10)

Aus 19,68 g (0,15 Mol) L-Leucin, 229,6 g (0,6 Mol) Laurinsäureanhydrid und 237,3 g (2,25 Mol) Pyridin. Farblose Kristalle aus Äthanol und Aceton, 25,08 g, Schmp. 52—53°.

$C_{29}H_{57}NO_2$. Ber. C 77,10, H 12,72, N 3,10.

Gef. C 76,65, H 12,75, N 2,88.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 103—105°.

$C_{35}H_{61}N_5O_5$. Ber. C 66,52, H 9,73, N 11,09.

Gef. C 66,56, H 9,47, N 11,15.

2-Methyl-4-tetradecanoylamido-octadecanon-(5) (11)

Aus 15,74 g (0,12 Mol) L-Leucin, 210,6 g (0,48 Mol) Myristinsäureanhydrid und 189,9 g (2,4 Mol) Pyridin. Farblose Kristalle aus Äthanol und Aceton, 13,02 g, Schmp. 50—51°.

$C_{33}H_{65}NO_2$. Ber. C 78,04, H 12,90, N 2,76.
Gef. C 77,73, H 12,83, N 2,70.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 108—110°.

$C_{39}H_{69}N_5O_5$. Ber. C 68,08, H 10,11, N 10,18.
Gef. C 67,52, H 9,85, N 10,18.

2-Methyl-4-hexadecanoylamido-eicosanon-(5) (12)

Aus 13,12 g (0,1 Mol) L-Leucin, 199,2 g (0,4 Mol) Palmitinsäureanhydrid und 158,2 g (2 Mol) Pyridin. Farblose Kristalle aus Äthanol und Aceton, 2,45 g, Schmp. 59—60°.

$C_{37}H_{73}NO_2$. Ber. C 78,79, H 13,05, N 2,48.
Gef. C 79,06, H 13,04, N 2,27.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 106—107°.

$C_{43}H_{77}N_5O_5$. Ber. C 69,40, H 10,43. Gef. C 69,24, H 10,55.

Oxim: Schmp. 93—95°.

$C_{37}H_{74}N_2O_2$. Ber. C 76,75, H 12,88, N 4,84.
Gef. C 76,56, H 12,51, N 4,63.

2-Methyl-4-octadecanoylamido-docosanon-(5) (13)

Aus 4,91 g (0,0374 Mol) L-Leucin, 82,45 g (0,15 Mol) Stearinsäureanhydrid und 11,93 g (0,15 Mol) Pyridin. Farblose Kristalle aus Äthanol, 8,3 g, Schmp. 60—62°.

$C_{41}H_{81}NO_2$. Ber. C 79,41, H 13,17, N 2,26.
Gef. C 79,22, H 13,15, N 2,32.

Oxim: Schmp. 94—95°.

$C_{41}H_{82}N_2O_2$. Ber. C 77,53, H 13,02, N 4,41.
Gef. C 77,67, H 12,88, N 4,79.

3-Acetamido-tridecanon-(2) (14)

Aus 32 g (0,149 Mol) 2-Amino-laurinsäure, 125,5 g (1,23 Mol) Ac_2O und 157 g (1,67 Mol) Pyridin. Farblose Kristalle aus Petroläther (50—70°), 30,5 g, Schmp. 77—78°, Sdp._{0,3} 150—160°.

$C_{15}H_{29}NO_2$. Ber. C 70,54, H 11,45, N 5,49.
Gef. C 70,00, H 11,29, N 5,75.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 158°.

$C_{21}H_{33}N_5O_5$. Ber. C 57,91, H 7,64. Gef. C 58,34, H 7,68.

Oxim: Schmp. 140—141°.

$C_{15}H_{30}N_2O_2$. Ber. N 10,36. Gef. N 10,78.

5-Butyramido-pentadecanon-(4) (15)

Aus 1,08 g (0,005 Mol) 2-Amino-laurinsäure, 2,37 g (0,015 Mol) Buttersäureanhydrid und 5 g (0,076 Mol) Pyridin. Öliges Rohprodukt, 0,41 g.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 126°.

$C_{25}H_{41}N_5O_5$. Ber. C 61,07, H 8,41, N 14,25.
Gef. C 61,39, H 8,32, N 14,35.

3-Acetamido-heptadecanon-(2) (16)

Aus 20 g (0,074 Mol) 2-Amino-palmitinsäure, 37,8 g (0,37 Mol) Ac_2O und 17,5 g (0,222 Mol) Pyridin. Farblose, glänzende Blättchen aus Äthanol, 11,12 g, Schmp. 89—90°.

$C_{19}H_{37}NO_2$. Ber. C 73,26, H 11,97, N 4,50.
Gef. C 73,29, H 12,02, N 4,77.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 153—154°.

$C_{25}H_{41}N_5O_5$. Ber. C 61,07, H 8,41, N 14,25.
Gef. C 61,45, H 8,58, N 14,14.

2-Methyl-4-isobutyramido-nonadecanon-(3) (17)

Aus 2 g (0,007 Mol) 2-Amino-margarinsäure, 6,64 g (0,042 Mol) 2-Methylpropansäureanhydrid und 2,83 g (0,036 Mol) Pyridin. Zähflüssige Masse, 0,98 g.

Oxim: Schmp. 106°.

$C_{24}H_{48}N_2O_2$. Ber. N 7,06. Gef. N 7,08.

3-Acetamido-nonadecanon-(2) (18)

Aus 11,88 g (0,039 Mol) 2-Amino-stearinsäure, 24 g (0,235 Mol) Ac_2O und 15,66 g (0,198 Mol) Pyridin. Farblose Kristalle aus Benzol, 6,6 g, Schmp. 96—97°.

$C_{21}H_{41}NO_2$. Ber. C 74,28, H 12,17, N 4,13.
Gef. C 74,39, H 12,19, N 4,08.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 147°.

$C_{27}H_{45}N_5O_5$. Ber. C 62,40, H 8,73, N 13,48.
Gef. C 62,78, H 8,70, N 13,24.

9-Octanoylamido-pentacosanon-(8) (19)

Aus 3 g (0,01 Mol) 2-Amino-stearinsäure, 13,5 g (0,05 Mol) Caprylsäureanhydrid und 10 g (0,152 Mol) Pyridin. Farblose Kristalle aus Aceton, 1 g, Schmp. 64—66°.

$C_{33}H_{65}NO_2$. Ber. C 78,04, H 12,89. Gef. C 77,86, H 12,93.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 84—85°.

$C_{39}H_{69}N_5O_5$. Ber. C 68,08, H 10,11. Gef. C 68,42, H 10,36.

1-Äthoxy-3-äthoxyacetamido-nonadecanon-(2) (20)

Aus 0,748 g (0,0025 Mol) 2-Amino-stearinsäure, 2,38 g (0,0125 Mol) Äthoxyessigsäureanhydrid und 5 g (0,076 Mol) Pyridin. Farblose Blättchen aus Petroläther, 0,55 g, Schmp. 43—45°.

$C_{25}H_{49}NO_4$. Ber. C 70,21, H 11,55. Gef. C 70,54, H 11,67.

1-Phenyl-2-hexanoylamido-octanon-(3) (21)

Aus 1,65 g (0,01 Mol) Phenylalanin, 10,71 g (0,05 Mol) Capronsäureanhydrid und 3,16 g (0,04 Mol) Pyridin. Farblose Kristalle aus Äthanol, 1,37 g, Schmp. 83—85°.

$C_{20}H_{31}NO_2$. Ber. C 75,66, H 9,84, N 4,41.
Gef. C 75,74, H 9,60, N 4,08.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 151—152°.

$C_{26}H_{25}N_5O_5$. Ber. C 62,76, H 7,09, N 14,08.
Gef. C 62,64, H 6,97, N 13,80.

Die Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffbestimmungen wurden von Frau Dr. *M. Munk-Weinert* und Frau *M. Galonja* durchgeführt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen möchten.

Dem Fonds für wissenschaftliche Forschung Kroatiens danken wir verbindlichst für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.