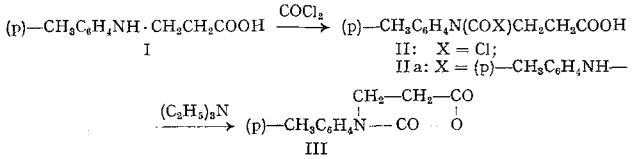
Synthese eines N-Carboxy-β-aminosäureanhydrids *).

Im Gegensatz zu den N-Carboxy-α-aminosäureanhydriden waren die entsprechenden N-Carboxy-anhydride der β-Aminosäuren bis jetzt unbekannt[1]). Beim Umsatz von N-Carbobenzoxy-β-aminosäuren mit Thionylchlorid oder Phosphorpentachlorid erhielten wir nur polymere Verbindungen[2]). Auch als wir Phosgen in eine Suspension von β-Aminosäuren [z.B. β-Alanin, β-Phenyl-β-alanin, β-Aminobuttersäure, β-(1-Naphthyl)-β-alanin] in Dioxan bis zur soeben erfolgten Lösung der Säure einleiteten, konnten wir nicht die erwarteten N-Carboxy-β-aminosäureanhydride fassen. Als Reaktionsprodukte isolierten wir die entsprechenden N-Chlorformyl-β-aminosäurechloride[2]).

In Fortführung unserer Versuche gelang es uns jetzt, auf folgendem Wege erstmals ein *kristallisiertes N-Carboxy-β-aminosäureanhydrid* darzustellen.

N-p-Tolyl-β-alanin (I) gibt mit Phosgen in Dioxan das in durchscheinenden, weißen Prismen kristallisierende N-p-Tolyl-N-chlorformyl-β-alanin (II) ($C_{11}H_{12}O_3NCl$: Ber. C 54,67 H 5,00 N 5,79 Cl 14,67; Gef. C 54,56 H 5,15 N 5,74 Cl 15,17) vom Schmp. 90 bis 93°, welches ein in Alkali-lösliches und mit Säuren wieder fällbares p-Toluidid (IIa) (Schmp. 128 bis 130°) liefert. Durch Behandlung von II in ätherischer Lösung mit Triäthylamin entsteht unter Salzsäureabspaltung und Ringschluß das 6-gliedrige *N-Carboxy-N-p-tolyl-β-alanin-anhydrid* (III) ($C_{11}H_{11}O_3N$: Ber. C 64,38 H 5,44 N 6,83; Gef. C 64,30 H 5,30 N 6,76). III kristallisiert in weißen, glitzernden Nädelchen vom Schmp. 142 bis 143°. Beim Erhitzen über den Schmp. tritt unter CO_2-Abspaltung Polymerisation ein. Mit p-Toluidin reagiert das innere Anhydrid III unter CO_2-Entwicklung, wobei sich N-p-Tolyl-β-alanin-p-toluidid vom Schmp. 144 bis 145° bildet ($C_{17}H_{20}ON_2$: Ber. C 76,08 H 7,51 N 10,44; Gef. C 76,22 H 7,24 N 10,58).



I III

Die kürzlich erschienene Veröffentlichung von BRUCKNER, VAJDA und KOVÁCS[3]), in der die Herstellung eines N-Carboxy-β-amino-säureanhydrids, und zwar des inneren Anhydrids des N-Carboxy-D,L-asparaginsäure-α-äthylesters, als ein mit „Kristallen durchsetztes, zähes Öl" erwähnt wird, veranlaßte uns, unsere Ergebnisse schon jetzt kurz mitzuteilen.

Die Arbeit wird fortgesetzt; eine ausführliche Mitteilung erscheint an anderer Stelle.

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung Heidelberg, Institut für Chemie.

LEONHARD BIRKOFER und HELMUT KACHEL.

Eingegangen am 26. Oktober 1954.

*) 6. Mitt. über β-Aminosäuren; V. Mitt. BIRKOFER, L., u. I. HARTWIG: Chem. Ber. **87**, 1189 (1954).

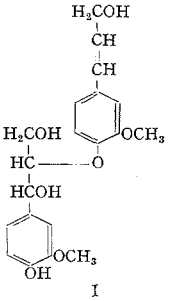
[1]) FRANKEL, F., Y. LIWSCHITZ u. A. ZILKHA: Experientia [Basel] **9**, 179 (1953). — J. Amer. Chem. Soc. **76**, 2814 (1954).

[2]) BIRKOFER, L.: Z. angew. Chem. **66**, 331 (1954); vorgetragen am 29. 4. 1954 bei der Südwestdeutschen Chemiedozententagung.

[3]) BRUCKNER, V., T. VAJDA u. J. KOVÁCS: Naturwiss. **41**, 449 (1954).

Weitere aus Coniferylalkohol entstandene Bausteine des Lignins.

Bei der enzymatischen Dehydrierung des Coniferylalkohols entsteht ein Radikal, das sich in Gestalt mesomerer und tautomerer Formen zu den sekundären Bausteinen des Lignins der Zusammensetzung 2 Coniferylalkohol minus 2H stabilisiert. In kristallinem Zustand isoliert und in ihrer Konstitution aufgeklärt sind der Dehydro-diconiferylalkohol und das dl-Pinoresinol. Vor kurzem konnten wir die Isolierung eines dritten sekundären Bausteins erwähnen[1]). Diese Substanz ist bisher nicht kristallisiert erhalten worden. Sie unterscheidet sich von den vorhergehenden durch einen Mehrgehalt an Wasser. Sie enthält eine Doppelbindung und 4 Hydroxyle, von denen eines phenolisch ist. Im Gegensatz zu den vorher genannten sekundären Bausteinen, aber in Übereinstimmung mit dem Lignin liefert sie mit heißem Äthanol und Chlorwasserstoff die von H. HIBBERT aufgefundenen Oxyketone und Diketone der Propylguajacolreihe[2]). Mit Schwefelsäure gekocht, spaltet die Substanz Formaldehyd ab, wie dies vom Guajacylglycerin bekannt ist. Die gelbe Farbe des Kupplungsproduktes mit Diazobenzolsulfosäure weist auf ein Guajacylcarbinol hin. Damit war die Formel I sehr wahrscheinlich geworden. Die Synthese dieser Substanz gelang nach einem von E. ADLER, B. LINDGREN und U. SAEDÉN[3]) für ähnliche Substanzen eingeschlagenen Weg. Synthetisches und enzymatisch entstandenes Produkt verhielt sich übereinstimmend in den IR- und UV-Spektren, im R_f-Wert, der Kupplungsfarbe und in der Gegenstromverteilung zwischen Wasser, Methylenchlorid und Methanol. Beide Substanzen sind jedoch nicht lange haltbar und neigen zur Veränderung durch Oxydation und Polymerisation. Deshalb wurden die frisch hergestellten Präparate durch Hydrierung stabilisiert und durch Umsetzung mit Dinitrofluorbenzol in ein kristallines Derivat verwandelt. Auch die hydrierten Produkte zeigen im Papierchromatogramm und in der Verteilung Übereinstimmung. Der Dinitrophenyläther beider Präparate schmilzt bei 150° (Mischprobe).



I

Der neue sekundäre Baustein des Lignins besitzt die von BROR HOLMBERG, E. HÄGGLUND, E. ADLER u. a. geforderte Guajacylcarbinolgruppe. Wir haben Grund zu der Annahme, daß der neue sekundäre Baustein des Lignins die anderen der Menge nach übertrifft und durch weitere Dehydrierung und möglicherweise auch Polymerisation schneller in unlösliche Produkte übergeht. Ein vierter sekundärer Baustein des Lignins, der allerdings nur in äußerst geringer Menge auftritt, ist der Coniferyl-aldehyd. Weitere sekundäre Bausteine des Lignins sind, falls überhaupt, nur zu wenigen Prozenten vorhanden. Alle zusammen bilden, in verschiedenem Mengenverhältnis gemischt, durch weitere Dehydrierung und vielleicht teilweise Polymerisation das Lignin.

Chemisches Institut der Universität Heidelberg.

K. FREUDENBERG, H. SCHLÜTER und W. EISENHUT.

Eingegangen am 23. November 1954.

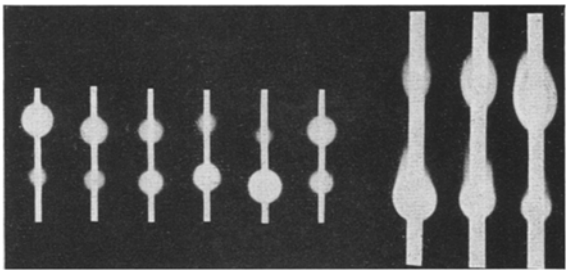
[1]) FREUDENBERG, K., H. REZNIK, W. FUCHS u. M. REICHERT: Naturwiss. **42** (1955) (im Druck).

[2]) Den chromatographischen Nachweis dieser Substanzen verdanken wir Herrn K. KRATZL in Wien.

[3]) ADLER, E., B. LINDGREN u. U. SAEDÉN: Svensk Papperstidn. **55**, 245 (1952).

Ein Beitrag zur quantitativen Auxanographie von Vitaminen.

Die bisher übliche autobiographische Auswertung von Vitaminchromatogrammen nach der absteigenden bzw. aufsteigenden Methode wird durch die Einführung der Ringchromatographie bedeutend verbessert, die überall dort angewendet werden kann, wo die Trennung mikrobiologisch



1 *2* *3* *4* *5* *6*

Fig. 1. Links: Autobiographie von Nicotinsäure (-amid) nach Ringchromatographie; *1—5* Standardgemisch; *6* Extrakt unbekannter Konzentration. Rechts: Als Vergleich eine Standardreihe nach absteigender Chromatographie auf Streifen.

aktiver Derivate eines Vitamins erforderlich bzw. die Abtrennung störender, mikrobiologisch aktiver Begleitstoffe notdendig ist. Einer quantitativen auxanographischen Auswertung mit den alten Methoden stand bisher der Umstand entgegen, daß die aus dem Chromatogramm diffundierenden Wuchsstoffe auf dem Nährmedium nach der Bebrütung ungleichmäßige, ovale oder langgezogene Wuchszonen hinterlassen. Die Auswertung der Wachstumszonen erfolgte in der Regel durch planimetrisches Ausmessen.

Das Prinzip der neuen Methode beruht darauf, daß aus einem Ringchromatogramm in Verlängerung der Linie Mittelpunkt-Startpunkt-Lösungsmittelfront 1 bis 3 schmale Streifen von 2 bis 4 mm Breite ausgeschnitten und als Parallelen auf