

# Über Aldehyd-Aminosäure-Verbindungen und über neuartige Anhydride von Aminosäuren.

---

Von der

Eidgenössischen Technischen Hochschule  
in Zürich

zur Erlangung der

Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften

genehmigte

Nr. 465.

Promotionsarbeit

vorgelegt von

**Hellmut Enßlin**, dipl. Ingenieur-Chemiker

aus **Zürich**.

Referent: Herr Prof. Dr. E. Winterstein.  
Korreferent: Herr Prof. Dr. H. E. Fierz.

---

**Weida i. Thür. 1926.**

Druck von Thomas & Hubert  
Spezialdruckerei für Dissertationen.

## Zusammenfassung.

Im Anschluß an Arbeiten von *M. Bergmann* und *H. Krause* wird die Einwirkung von Formaldehyd auf Aminosäure-salze systematisch untersucht und durch Darstellung eines Triformal-glycin-kupfers der Nachweis geleistet, daß auch Aminosäure-salze Triformalverbindungen zu bilden vermögen. Es wird ferner gezeigt, daß die von *H. Krause* beschriebenen Verbindungen vom Typus eines sogenannten Oxytrimethylen-glycins aus der Literatur zu streichen sind, da ihren zwei einzigen kristallisierten Vertretern, einem Kupfer- und einem Bariumsalz, andere Strukturen zukommen: Das Kupfersalz wird mit dem obengenannten Triformal-glycin-kupfer identifiziert, das Bariumsalz mit dem Methylen-glycin-barium von *Bergmann*. Als identisch mit diesem letzteren erweist sich auch das sogenannte Oxymethyl-glycin-barium von *Krause*. Damit reduziert sich die Zahl der Verbindungstypen von Formaldehyd und Glykokoll-salzen auf zwei: Methylen- und Triformal-verbindungen.

Es wird eine neue, allgemein anwendbare Methode zur Darstellung von Azomethinverbindungen aus aromatischen Aldehyden und Aminosäure- oder Peptid-salzen in wäßriger Lösung beschrieben, auf diesem Wege die Synthese einiger solcher Stoffe durchgeführt, und weiter an einem Beispiel eine einfache Möglichkeit zur Gewinnung auch leicht löslicher Aryliden-aminosäure-ester besprochen. Im Anschlusse daran werden Acylderivate des Benzyliden-glycins hergestellt, ihre Struktur diskutiert und auf Grund ihrer Eigenschaften im Gegensatz zu *Scheibler* und *Baumgarten* die Formulierung als Oxazolidonderivate vorgezogen.

Es wird eine neue Methode zur Darstellung „hochmolekularer“ Anhydride aus Serin als Komponente enthaltenden Dioxopiperazinen

angegeben und auf diesem Wege ein Allo-3-methylen-2,5-dioxopiperazin und ein Allo-3-methylen-6-methyl-2,5-dioxopiperazin hergestellt, die den „hochmolekularen“ Iso-anhydriden von *Bergmann*, *Miekeley* und *Kann* isomer sind. Es wird an ihnen der Nachweis des übermolekularen Zustandes durch variierende Aggregatgröße in verschiedenen Medien und die Erscheinung der Isomerie hochmolekularer Stoffe erörtert, die dazu führt, auch bei diesen Stoffen chemische Verschiedenheiten als in der Struktur des Elementarbausteins bedingt und nicht als allein vom Aggregationsgrad abhängig anzunehmen. Diese Anschauung wird auf die Betrachtung komplexer Kohlehydrate ausgedehnt. — Es wird weiter die leichte Wasserabspaltung an der Oxygruppe des Glycyl- und Alanyl-serin-anhydrides als Folge der durch den Ringschluß zum Dioxopiperazin gesteigerten Labilität der Substituenten am außerhalb des Ringes stehenden  $\beta$ -Kohlenstoffatom diskutiert, und auf Grund von Versuchen am Dibenzal-dioxopiperazin auf die wichtige Rolle der Methylengruppe bei der Bildung der „hochmolekularen“ Iso- und Allo-anhydride hingewiesen.

Anmerkung: Die vorliegende Arbeit ist auszugsweise erschienen in H. 145, 194 bis 201 (1925); B. 58, 1034 bis 1043 (1925); A. 448, 38 bis 48 (1926).