

Denn dass die beobachteten Ketone nicht allein durch die trockne Destillation der Zinksalze, sondern durch eine eigenthümliche Einwirkung des Zinkstaubes auf den Säurerest entstehen, haben, wie mir scheint, die Versuche mit Essigsäureanhydrid und Aethylacetat mit hinreichender Gewissheit erwiesen.

Durch Einwirkung des Zinkstaubes auf die Kohlensäure und den Wasserdampf entsteht das ausnahmslos beobachtete Kohlenoxyd sowie der Wasserstoff. Die in den Gasen enthaltenen Kohlenwasserstoffe — selbstverständlich mit Ausschluss derjenigen, die wie das Aethylen bei der Zersetzung des Aethylacetats ihre Entstehung dem in der ursprünglichen Verbindung enthaltenen Alkoholreste verdanken — fasse ich als Produkte der Einwirkung des Zinkstaubes auf die zunächst entstandenen Ketone auf. Dabei hat sich nun allerdings ein Resultat ergeben, das ich nach den bei den Alkoholen gemachten Erfahrungen nicht erwartet hätte. Die Kohlenstoffatome der Alkylreste haften so fest an einander, dass, wie ich es bei dem Aethylalkohol nachgewiesen habe, es einer bedeutenden Temperaturerhöhung bedarf, um ihre Bindungen zu lösen. Die Gruppe CO scheint dagegen, wie der Zerfall des Acetones sowie des Butyrones beweist, sehr lose gebunden zu sein.

Die Entscheidung der Frage, ob dem Zerfall des Säurerestes in obiger Weise eine allgemeine Bindungseigenthümlichkeit der Carboxylgruppe zu Grunde liegt oder nicht, muss weiteren Versuchen besonders mit zweibasischen Säuren, die ich alsbald in Angriff zu nehmen gedenke, vorbehalten bleiben.

Wien, November 1880, Laboratorium des Prof. E. Ludwig.

#### 492. J. Plöchl: Ueber Phenylamidoessigsäure.

(Eingegangen am 16. November; vorgelegt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

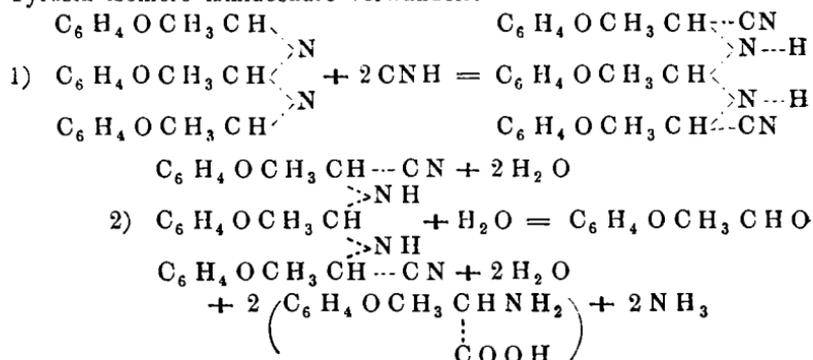
Beilstein und Reinecke <sup>1)</sup> haben schon im Jahre 1865 versucht, durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Hydramide zu den Analogon des Alanins, den aromatischen Amidosäuren zu gelangen, ohne dass ihr Bemühen mit Erfolg gekrönt wurde. Sie erhielten z. B. aus Hydrobenzamid statt der gesuchten Amidosäure einen Körper, der wohl identisch mit dem Benzoylazotid Laurents,  $C_{15}H_{12}N_2$ , sein dürfte, für den sie aber die Formel  $C_{23}H_{17}N_3$  aufstellten.

Erlenmeyer <sup>2)</sup> hat nun im Jahre 1877 in Gemeinschaft mit Schüffelen gezeigt, dass das Anisbydramid sich mit zwei Molekülen

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 136, 169.

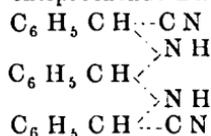
<sup>2)</sup> Sitzungsberichte d. Acad. d. Wissenschaften zu München und diese Berichte XI, 149.

Blausäure zu einem Diimidodinitril vereinigt, welches sich beim Erhitzen mit Salzsäure unter Abspaltung von Anisaldehyd in eine dem Tyrosin isomere Amidosäure verwandelt:



Im Hinblick auf diese Ergebnisse mussten die von Reinecke und Beilstein bei ihren Untersuchungen erzielten Resultate sehr befremdend erscheinen, und es war daher ein erneutes Studium der Einwirkungsprodukte von Blausäure auf Hydrobenzamid mit und ohne Gegenwart von Salzsäure wünschenswerth.

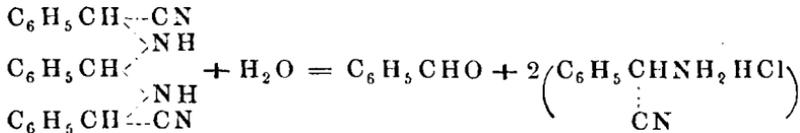
Trägt man ein Molekulargewicht reines Hydrobenzamid in etwas mehr als zwei Molekulargewichte absolute Blausäure unter Abkühlung mit Eiswasser ein, so löst sich dasselbe darin vollständig auf und man erhält ein dickliches Oel, welches bei stärkerer Abkühlung mit Kältemischung allmählig zu einem krystallinischen Kuchen erstarrt. Die Analyse dieses Körpers lässt es als unzweifelhaft erscheinen, dass das Hydrobenzamid genau so wie das Anishydramid unter Aufnahme von zwei Molekülen Blausäure glatt in das entsprechende Diimidodinitril übergegangen ist:



Das schwach gelb gefärbte, krystallinische Cyanür schmilzt bei 55° C. ohne Zersetzung und erstarrt nach einiger Zeit wieder krystallinisch.

Es ist leicht löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in reinem, schwer löslich in blausäurehaltigem Wasser. Leitet man in die trockene Lösung desselben Salzsäuregas ein, so bildet sich zunächst ein flockiger, alsbald aber krystallinisch werdender Niederschlag, der bei der Analyse die doppelt salzsaure Verbindung der Basis ist. Wenn man zusammenbringen derselben mit Wasser wird sie wieder grösstentheils in das freie Diimidodinitril und Salzsäure zerlegt; in der sauren wässrigen Lösung tritt zugleich deutlich der Geruch nach Bittermandelöl auf, welches von der Zersetzung einer kleinen Menge salz-

sauren Diimidodinitrils herrührt, das unter Aufnahme von einem Molekulargewicht Wasser in ein Molekulargewicht Benzaldehyd und zwei Molekulargewichte salzsaures Amidonitril gespalten wird, wie die folgende Gleichung versinnlicht:



Wenn man diese Lösung nach dem Extrahiren des Bittermandelöls mit Aether über Schwefelsäure eindampft, so krystallisirt das salzsaure Amidonitril in ziemlich langen, glänzenden Nadeln aus.

Behandelt man das Diimidodinitril, oder besser gleich dessen doppelt-salzsaure Verbindung mit rauchender Salzsäure einige Tage in gelinder Wärme, bis beim Verdünnen mit Wasser eine klare, gelb gefärbte Lösung entsteht, und kocht diese etliche Stunden, so hat man nach dem Abdestilliren des gebildeten Bittermandelöls im Rückstande die salzsaure Phenylamidoessigsäure, aus welcher nach dem Eindampfen durch Ammoniak die Amidosäure fast rein abgeschieden werden kann. Die Zersetzung der Base in Aldehyd und Phenylamidoessigsäure geht auf diese Weise fast quantitativ vor sich.

Es scheint sich hierdurch die von Erlenmeyer und Schäufelen zunächst mit dem Anishydramid ausgeführte Reaction bei den übrigen aromatischen Hydraniden zu wiederholen und für die Darstellung von Amidosäuren sehr zweckmässig zu sein.

Die Eigenschaften der erhaltenen Amidosäure stimmen mit den von Stöckenius und Tiemann für die Phenylamidoessigsäure angegebenen überein und es lässt sich desshalb an der Identität derselben mit den von den genannten Forschern erhaltenen Produkten nicht zweifeln.

Ueber die Entstehungsweise und Zusammensetzung des Reinecke-Beilstein'schen Körpers hoffe ich später Näheres mittheilen zu können.

Zum Schlusse möchte ich noch bezüglich der „Zergliederung“ der Strecker'schen Alaninreaction, die nach Tiemann (diese Berichte XIII, 382) bis jetzt nicht ausgeführt worden, auf die betreffende Literatur verweisen: Erlenmeyer's Lehrbuch der org. Chem. Seite 308, Ann. Chem. Pharm. 177, 133 und Ann. Chem. P 200, 120.

München, Erlenmeyer's Laboratorium, den 15. Nov