

508. E. Erlenmeyer jun: Ueber eine neue Phenylamidomilch-säure aus Glycocoll und Benzaldehyd.

(Eingegangen am 23. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Ueber die Vereinigung von Benzaldehyd und Glycocoll habe ich in der Literatur zwei Angaben gefunden. Einmal haben Curtius und Lederer¹⁾ Benzaldehyd und Glycocoll auf 130° erhitzt und gefunden, dass hierbei Benzylamin entsteht, ein Reactionsproduct, für dessen Bildungsweise man sich kaum eine befriedigende Erklärung zu geben im Stande ist. Ferner giebt Plöchl²⁾ an, er habe versucht Benzaldehyd und Glycocoll durch Essigsäureanhydrid zu condensiren, ohne dass es ihm gelungen wäre, aus dem Reactionsproduct irgend einen bestimmbaren Körper zu isoliren. Aus beiden Reactionen scheint indessen hervorzugehen, dass das Glycocoll wohl der Reaction fähig ist, aber offenbar so, dass der oder die ursprünglich gebildeten Körper leicht tiefer greifenden Zersetzungen anheimfallen. Es bestand daher die Aufgabe, einen Weg zu finden, auf dem diese weiteren Zersetzungen vermieden werden konnten. Dieses Ziel wurde erreicht bei Anwendung von Natronhydrat in verdünnt alkoholischer Lösung als Condensationsmittel.

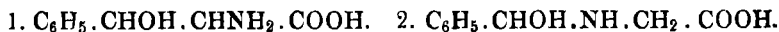
Bei dieser Methode der Condensation entstehen hauptsächlich zwei Körper neben einander, ein in schönen Nadeln krystallisirendes Product, welches in Alkohol löslich und unlöslich in Wasser und daneben ein alkalisch reagirendes Natronsalz, das in Wasser löslich, in Alkohol aber unlöslich ist. Ueber die Umwandlungsproducte des ersten Körpers, deren eines eine stark alkalisch reagirende feste Base ist, wird später berichtet werden, heute will ich nur über das Natronsalz und dessen Umwandlung eine kurze Mittheilung machen, um ungestört diese merkwürdige Reaction weiter verfolgen zu können. Das Reactionsproduct zwischen Benzaldehyd und Glycocoll scheidet sich bei bestimmter Concentration etwa nach 12 Stunden in Form eines Krystallbreis ab. Man saugt ab, wäscht mit kaltem Alkohol, trocknet und kocht mit Alkohol aus, das Natronsalz bleibt ungelöst. Das Natronsalz zeigt sich gebildet aus 2 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Glycocoll unter Austritt von 1 Mol. Wasser. Es löst sich ziemlich schwer in kaltem Wasser und erleidet dabei besonders in der Wärme Zersetzung unter Ausscheidung von Bittermandelöl, welches aber in der Kälte sich wieder mit dem anderen Zersetzungsproduct zu dem Natronsalz zu vereinigen scheint. Eine definitive Zersetzung unter Abspaltung von Benzaldehyd erhält man durch Zusatz von Säuren. Am besten wendet man hierzu Essigsäure an. Das abgeschiedene Bittermandelöl lässt sich zum grössten Theil durch Filtration durch

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2462.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2815.

ein nasses Filter beseitigen, das übrige verflüchtigt sich beim Eindampfen, und bei mässiger Concentration scheidet sich eine in glänzenden Blättchen krystallisirende Substanz ab. Diese Substanz ist ziemlich schwer löslich in Wasser und fast unlöslich in Alkohol. Man reinigt sie am besten durch Lösen in wenig Wasser und Fällen mit Alkohol. Sie enthält Stickstoff und bildet mit Salzsäure ein Salz. Alle Eigenschaften deuten auf das Vorhandensein einer Amidosäure hin. Die Substanz enthält Krystallwasser, wasserhaltig schmilzt sie bei 192 bis 193° unter Zersetzung, bei 100° getrocknet bei 195—96°. Die Analyse ergab Zahlen, die auf die Zusammensetzung $C_9H_{11}O_3N + H_2O$ stimmen.

Für diese empirische Formel kommen zwei Constitutionsformeln in Betracht:



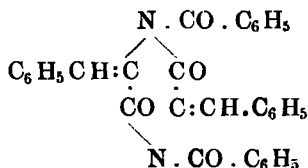
Zwischen diesen beiden Formeln lässt sich nun leicht durch chemische Reaction entscheiden:

Wenn man nämlich eine Probe dieser Säure mit Kaliumnitrit und Salzsäure behandelt, so entwickelt sich Stickstoff, und aus der sauren Lösung, die man am besten vorher etwas eindampft, lässt sich mit Aether eine Säure extrahiren, die die Eigenschaften der Phenylglycerinsäure zeigt. Wie ich mich überzeugt habe, lassen sich sehr geringe Mengen Phenylglycerinsäure durch Ueberführung in Phenylbrenztraubensäure nachweisen. Man erwärmt die Phenylglycerinsäure mit etwas concentrirter Schwefelsäure auf dem Warmbade einige Augenblicke und giebt dann Wasser hinzu. Zieht man jetzt mit Aether aus und giebt zu der ätherischen Lösung einige Tropfen Eisenchlorid, so tritt beim Schütteln sehr schön intensive Grünfärbung der Eisenchloridlösung ein.

Wenige Decigramme der Phenylamidomilchsäure genügten, um diese Reaction auszuführen. Hierdurch ist also für die neue Amidosäure das Kohlenstoffskelett $C_6H_5 \cdot C \cdot C \cdot C$ festgestellt und die erste Formel: $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CHNH_2 \cdot COOH$ bewiesen.

Diese Formel lässt sich aber auch noch auf einem anderen Wege beweisen.

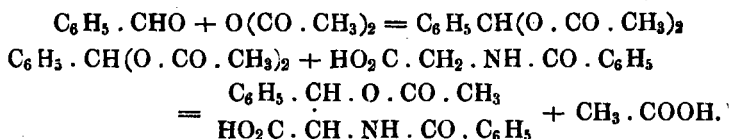
Bei der Condensation von Benzaldehyd und Hippursäure durch Acetanhydrid entsteht ein Lactimid von sehr charakteristischen Eigenschaften, dem wahrscheinlich die verdoppelte Formel:



zukommt¹⁾.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 793.

Die Bildung dieses Körpers muss sich entschieden in der folgenden Weise vollziehen:

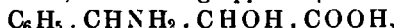


Dieser Körper geht unter Verlust von einem zweiten Molekül Essigsäure in Benzoylamidozimmtsäure über, die dann endlich durch das Essigsäureanhydrid in das obige Lactimid übergeführt wird.

Das obige Zwischenproduct ist aber nichts anderes als die Acetyl-Benzoylverbindung der neuen Phenylamidomilchsäure, und es war daher zu erwarten, dass man durch Behandlung der Amidosäure mit Benzoesäureanhydrid zu dem obigen Lactimid und mit Essigsäureanhydrid zu einem entsprechenden Lactimid, welches an Stelle von dem Radical Benzoyl das Radical Acetyl enthält, gelangen würde.

Wenn man eine nur sehr geringe Menge der Amidosäure mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron erhitzt und dann Wasser zugiebt, so scheiden sich sofort gelbliche Nadeln ab, die von den aus Hippursäure und Benzaldehyd zu erhaltenden nicht zu unterscheiden sind. Erst nach dem Umkrystallisiren bemerkt man, dass sie schwächer gefärbt sind. Sie lösen sich in Natronlauge beim Erwärmen auf, bei längerem Erhitzen entweicht Ammoniak und die Lösung enthält, wie die Eisenchloridreaction zeigt, Phenylbrenztraubensäure.

Diese neue Phenylamidomilchsäure ist isomer mit der seiner Zeit von mir aus phenoxyacrylsaurem Natron mit Ammoniak erhaltenen Amidosäure¹⁾, und damit ist der Beweis erbracht, dass in dieser Amidosäure, die sich durch salpetrige Säure auch in Phenylglycerinsäure verwandeln lässt, die Amidogruppe in β -Stellung steht:



Die Phenylamidomilchsäure aus Glycocoll und Benzaldehyd aber ist nichts anderes als Phenylserin, und ich hoffe, dass es gelingen wird aus Glycocoll und Formaldehyd das Serin synthetisch darzustellen. Die Ausdehnung der Glycocollcondensation auf andere Aldehyde und den Aldehyden ähnlich reagirende Substanzen verspricht eine Reihe interessanter Amidosäuren zu liefern, über die ich, sowie über die neben der Phenylamidomilchsäure entstehenden Körper, sobald wie möglich berichten werde.

Herrn Dr. E. Früstück, der mich bei dieser Untersuchung auf's Beste unterstützt hat, sage ich meinen besten Dank.

Bonn, den 21. November 1892.

¹⁾ Diese BerichteXXII, 1482 und Ann. d. Chem. 271, 188,