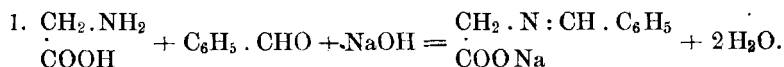


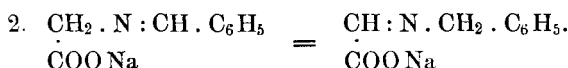
510. E. Erlenmeyer jun.: Ueber eine anscheinend allgemeine Reaction der  $\alpha$ -Amidosäuren von der Formel  $R \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$ .

(Eingegangen am 1. December).

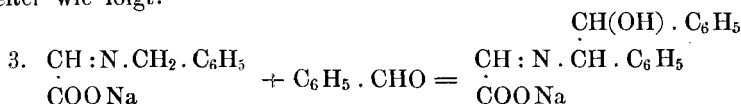
In meiner letzten Abhandlung<sup>1)</sup> über die Diphenyloxäthylaminbasen habe ich deren Bildung aus Benzaldehyd und Glycocoll in alkalischer Lösung durch die folgenden Reactionsphasen ausgedrückt:



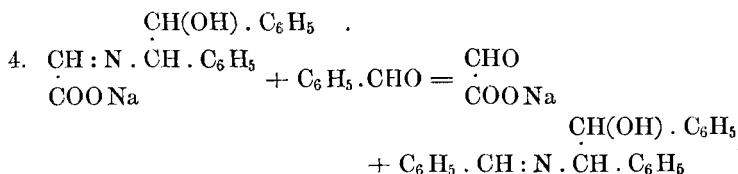
Durch die überschüssige Natronlauge findet dann die Umlagerung statt:



Das Natriumsalz dieser Benzylaminglyoxylsäure condensirt sich weiter wie folgt:

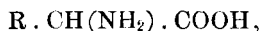


und dieser letztere Körper wird endlich durch ein drittes Molekül Benzaldehyd zersetzt:



Der Effect dieser Reaction ist also der, dass der Gruppe  $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array}$  im Glycocoll durch den Benzaldehyd die Amidogruppe und das Wasserstoffatom entzogen wird und die dadurch frei werdenden Affinitäten durch ein doppelt gebundenes Sauerstoffatom gesättigt werden.

Diese Gruppe findet sich aber nicht nur im Glycocoll vor, sondern in allen Glycocollabkömmlingen von der allgemeinen Formel:



desgleichen in den primären Aminbasen der Formel  $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{R}_1 \end{array} > \text{CH} \cdot \text{NH}_2$  sowie den  $\beta$ -,  $\gamma$ -, etc. Amidosäuren, ferner in den Aldehydammoniaken und dem Formamid.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 1527.

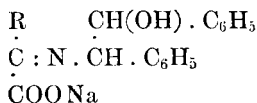
Ich habe nun die Absicht, die angeführten Körperklassen in Bezug auf ihr Reactionsvermögen in dem angegebenen Sinne zu untersuchen und kann heute bereits Mittheilung machen über die Resultate, die ich in dieser Hinsicht bei der Asparaginsäure, dem Leucin und dem Tyrosin erhalten habe.

Die drei Amidosäuren wurden in derselben Weise mit Benzaldehyd in alkoholischer Natronlösung in der Kälte stehen gelassen, wie früher das Glycocoll. Aus den klaren, hellgelb gefärbten Lösungen schieden sich bereits nach 2 Tagen, bei Leucin und Tyrosin erst nach mehreren Tagen prachtvolle, glänzende Nadeln ab, die schon äusserlich die grösste Aehnlichkeit zeigten mit den früher aus dem Glycocoll erhaltenen Nadeln.

Die abgeschiedenen Krystalle wurden an der Pumpe abgesaugt und mit Wasser bis zur neutralen Reaction ausgewaschen und dann aus Alkohol krystallisirt. Die so erhaltenen Krystalle zeigten wie die Substanz aus Glycocoll den Schmp.  $131^{\circ}$ . Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure spaltete sich Benzaldehyd ab, und aus der von Benzaldehyd befreiten Lösung schied sich auf Zusatz von Ammoniak eine feste weisse Base ab. Die aus der Asparaginsäure und dem Leucin erhaltenen Basen wurden einer genaueren Prüfung unterworfen. Beide Basen wurden in Methylalkohol unter Zusatz von einigen Tropfen concentrirter Salzsäure gelöst. Aus der Lösung schieden sich in beiden Fällen die mir wohlbekannten sechsseitigen Täfelchen ab, welche aus der Lösung herausgenommen und abgepresst, alsbald verwitterten, also genau wie das salzsaure Salz des Isodiphenyl-oxäthylamins. Aus den so rein erhaltenen salzsauren Salzen stellte ich mir noch die freien Basen dar und fand ihre Schmelzpunkte bei  $129-130^{\circ}$ , sodass an einer Identität dieser Basen mit der aus Glycocoll gewonnenen nicht zu zweifeln ist. Von der aus Tyrosin entstandenen Verbindung, die wie die anderen bei  $131^{\circ}$  schmolz, stand mir bis jetzt nicht genügend zur Verfügung, um die daraus zu erhaltende Base zu untersuchen, trotzdem scheint mir ihre Identität mit den Verbindungen aus Glycocoll, Asparaginsäure und Leucin ausser Frage.

Ausser durch die Zeitdauer unterscheiden sich die Reactionen der untersuchten Amidosäuren auch bezüglich der Ausbeute an der entstehenden Verbindung. Die grösste Menge wird erhalten aus dem Glycocoll und der Asparaginsäure. Geringer sind die Mengen bei Leucin und Tyrosin. Die aus 11 g Asparaginsäure nach 3 Tagen abgeschiedene Menge Substanz betrug 7.8 g. Seitdem konnte ich weitere 4 g gewinnen und die Abscheidung ist auch heute noch nicht recht zu Ende.

Auf Grund der Eingangs erwähnten Gleichungen geht der Bildung des schwerlöslichen Benzylidenisodiphenyloxäthylamins die Bildung von Körpern der allgemeinen Formel



voraus. Dass dem so ist, konnte ich bei dem Reaktionsgemisch von Leucin und Benzaldehyd, welches schon einige Tage gestanden hatte, ohne etwas abzuschneiden, zeigen. Ich versetzte etwas von der Lösung mit verdünnter Salzsäure und erwärmte, trennte von Benzaldehyd und Benzoëssäure und versetzte schliesslich die Lösung mit Ammoniak, worauf sich feste Base abschied, ein Zeichen, dass die Amidogruppe schon theilweise vom Leucin abgetrennt war. Den nächsten Tag hatte sich eine grössere Menge der Benzylidenverbindung abgeschieden.

Sehr merkwürdig ist es, dass bei allen diesen Reactionen die Bildung der Isodiphenyloxäthylaminbase in den Vordergrund tritt, während bei der Reduction des Benzoïnoxims und Benzilmonoxims das Umgekehrte der Fall ist. Bei der Asparaginsäure habe ich auch das Salz der isomeren, bei 163° schmelzenden Base abscheiden können. Da die Benzylidenverbindung dieser Base in Alkohol viel leichter löslich ist, so ist es nicht ausgeschlossen, dass sich davon in der Reactionsflüssigkeit noch nachweisen lassen wird.

Ist die oben dargelegte Ansicht richtig, so müssen sich die Reste der angewandten Amidosäuren in Form der zugehörigen Ketonsäuren in den alkalischen Laugen vorfinden. So dürften aus der Asparaginsäure die Oxalessigsäure resp. ihre Spaltungsproducte, aus dem Leucin die Ketonsäure  $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$  und aus dem Tyrosin die *p*-Oxyphenylbrenztraubensäure zu erwarten sein. Sobald die Abscheidung der Benzylidenverbindung einigermaassen zu Ende ist, werde ich die betreffenden Ketonsäuren zu isoliren suchen. Bei der leichten Condensationsfähigkeit der  $\alpha$ -Ketonsäuren mit Aldehyden muss man sich freilich auch auf das Erscheinen von Condensationsproducten gefasst machen.

Durch die hier mitgetheilten Resultate wird, wie mir scheint, auch die Reactionsfolge bei der Bildung der früher beschriebenen Benzylidenverbindung der Phenyl- $\alpha$ -amidomilchsäure<sup>1)</sup> klar; d. h. bei ihrer Bildung tritt zuerst die  $\text{NH}_2$ -Gruppe des Glycocolls und dann die  $\text{CH}_2$ -Gruppe mit dem Aldehyd in Reaction und nicht etwa umgekehrt.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 284, 36. Anm.: Neuerdings habe ich auch die stereoisomere Amidosäure aufgefunden.

Ferner wird auch der früher<sup>1)</sup> von mir beobachtete Uebergang derselben Substanz zum Isodiphenyloxäthylamin klar. Als Rest der Amidosäure muss sich in diesem Falle die folgende Säure:  $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot COOH$  vorfinden, deren Vertreter in der Fettreihe:  $CH_2(OH) \cdot CO \cdot COOH$  durch W. Will<sup>2)</sup> bekannt geworden ist.

Die oben angenommenen Zwischenproducte von den Amidosäuren zur Base dürften sich wohl schwerlich aus dem Reactions-gemisch isoliren lassen, dagegen soll versucht werden, durch Einwirkung von Benzylamin auf  $\alpha$ -Ketonsäuren, sei es die ersten Producte zu fassen, oder aber neue Belege für die Richtigkeit der ausgesprochenen Ansicht zu erhalten.

Die Untersuchung wird nach verschiedener Richtung fortgesetzt.  
Strassburg i E., November 1897.

### 511. Ernst Täuber und Franz Walder: Ueber Bismarckbraun. II.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 1. December 1897.)

Nach Veröffentlichung unserer jüngst gemachten Mittheilung über Bismarckbraun<sup>3)</sup> erhielten wir Kenntniss von einer Untersuchung von H. KÜCHLE über den gleichen Gegenstand, die in Heidelberg auf Veranlassung von L. GATTERMANN ausgeführt und ebendort im Jahre 1895 als Doctor-Dissertation erschienen war.

In dieser Abhandlung ist zunächst die synthetische Darstellung reinen Triamidoazobenzols auf demselben Wege beschrieben, den auch wir eingeschlagen haben, ferner gelangt KÜCHLE, ebenso wie wir, zu der Ansicht, dass das Triamidoazobenzol nur ein untergeordneter Bestandtheil der verschiedenen Handelsmarken von Bismarckbraun sei, eine Ansicht, die kürzlich auch von R. MÖHLAU und L. MEYER<sup>4)</sup> ausgesprochen wurde, und endlich betrachtet KÜCHLE als wesentlichsten Bestandtheil des Bismarckbrauns einen Farbstoff, den er auf Grund einer nicht sehr überzeugenden Beweisführung als Phenylendisazo-*m*-Phenylendiamin anspricht. KÜCHLE hat nämlich einerseits die vom Triamidoazobenzol durch Auskochen mit Wasser befreite Bismarckbraunbase in heissem Alkohol gelöst, die Lösung fractionirt mit Salzsäuregas gefällt und dabei ein salzsaures Salz erhalten, welches als wesentlich einheitlich betrachtet, aber nicht in analysenreine Form

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1866.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 401.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 30, 2111 ff.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 30, 2203 ff.