

p-Azoxybenzaldehyd, (ON₂)(C₆H₄.CHO)₂.

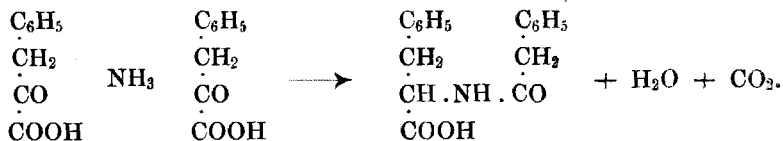
Zur Zersetzung der Azoxybenzylidenbasen in Azoxybenzaldehyd und Anilin oder Toluidin wird die fein vertheilte Substanz mit verdünnter Salpetersäure (etwa 27 proc.) übergossen, wobei sie eine rothe Färbung annimmt. Nach zweistündigem Stehen wird der feste Körper abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und aus Benzol oder Eisessig umkrystallisirt. Das letztere Lösungsmittel ist vorzuziehen. Besonders schöne Krystalle bilden sich, wenn man die gesättigte, heisse Lösung mit noch zweimal soviel heissem Eisessig versetzt und das Ganze langsam abkühlen lässt. Der Aldehyd scheidet sich in 1—2 cm langen, gelblichen Nadeln aus und ist ohne weitere Behandlung rein. Er schmilzt ohne Zersetzung bei 189—190¹/₂^o (uncorr.) oder 194—195¹/₂^o (corr.). Beim Abkühlen scheiden sich bei 188^o aus der geschmolzenen Substanz orangegefärbte Blättchen ab. Durch wiederholtes Schmelzen und darauffolgendes Erstarren ändern sich die Schmelz- und Erstarrungs-Punkte nicht. Der *p*-Azoxybenzaldehyd löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit oranger Farbe. Durch einstündiges Erhitzen dieser Lösung auf 110—120^o entsteht ein Oxyazofarbstoff, der die wohlbekanntenen Reactionen von Gliedern dieser Farbstoffgruppe zeigt. Näheres über diesen Farbstoff, sowie über *m*-Azoxybenzaldehyd und die Umwandlungsproducte des Letzteren werde ich später mittheilen.

University Place (Neb., U. S. A), im Juni 1902.

399. E. Erlenmeyer jun. und J. Kunlin: Ueberführung der Glyoxylsäure in Glykocoll durch Einwirkung von Ammoniak.

(Eingegangen am 25. Juni 1902.)

Wie wir früher zeigten ¹⁾, wird die Phenylbrenztraubensäure durch Einwirkung von Ammoniak in der folgenden Weise in Phenylacetylphenylalanin verwandelt:

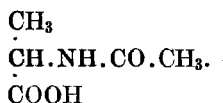


Die allgemeine Anwendbarkeit dieser Réaction haben wir schon an einigen anderen Beispielen gezeigt ²⁾ und hatten die Absicht geäußert, dieselbe auch auf die Brenztraubensäure und die Glyoxylsäure anzuwenden.

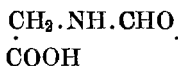
¹⁾ Ann. d. Chem. 307, 147 [1899].

²⁾ Ebenda 307, 145 [1899] und 316, 145 [1901].

In der Zwischenzeit hat de Jong ¹⁾ die Einwirkung von Ammoniak auf Brenztraubensäure bearbeitet und unsere Beobachtungen vollständig bestätigt, indem er aus derselben Acetylalanin erhielt:



Die Glyoxylsäure sollte nun bei gleicher Reactionsweise Formylglykocoll ergeben:



Die Einwirkung von Ammoniak auf Glyoxylsäure ist bereits von Böttinger ²⁾ untersucht worden, ohne dass derselbe die Natur der entstehenden Producte erkannt hätte.

Wir verfahren bei der Reaction analog den Angaben von de Jong, indem wir zuerst Glyoxylsäure mit Ammoniumcarbonat sättigten und darauf die gleiche Menge Glyoxylsäure zusetzten. Erwärmt man nach Zusatz der zweiten Portion Glyoxylsäure nur ganz schwach auf dem Wasserbade, so beginnt eine starke Kohlensäure-Entwickelung, die man bei gelinder Wärme zu Ende führt. Das Reactionsproduct stellt einen zähen Syrup vor, der nicht krystallisirt erhalten werden konnte, und ebenso wenig gelang es, aus demselben bis jetzt wohl definirte Salze zu erhalten.

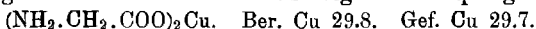
Um nun zu prüfen, ob die Reaction in dem vermutheten Sinne verlaufen sei, entschlossen wir uns, das Reactionsproduct durch Salzsäure zu spalten.

Zu dem Zwecke wurde das in Wasser leicht lösliche Product mit Salzsäure (20 pCt.) im Rohr auf 120° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich Druck. Die braun gefärbte Lösung wurde mit Wasser verdünnt und zum Nachweis der zu erwartenden Ameisensäure destillirt. Das Destillat reducirte ammoniakalische Silberlösung. Die salzsaure Lösung, welche das salzsaure Glykocoll enthalten musste, wurde auf ein kleines Volumen eingedampft, damit die überschüssige Salzsäure vertrieben wird. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde längere Zeit mit Bleioxyd gekocht, filtrirt und das gelöste Blei mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das Filtrat vom Schwefelblei wurde zur Darstellung des Kupfersalzes mit Kupferoxyd gekocht. Dabei färbte sich die Lösung grünblau. Nach der Filtration wurde eingedampft. Beim Eindampfen schieden sich noch Verunreinigungen ab, von denen in der Hitze filtrirt wurde. Die nunmehr rein blaue Lösung wurde auf ein kleines Volumen abgedampft und sodann mit Alkohol versetzt. Dabei schieden sich schöne, blaue Nadelchen ab, vom Aussehen des

¹⁾ Dissertation, Utrecht 1900.

²⁾ Ann. d. Chem. 198, 217 [1879].

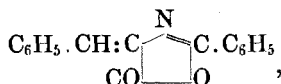
Glykocollkupfers. Dieselben wurden nochmals aus Wasser krystallisiert und ergaben nach dem Trocknen folgenden Kupfergehalt:



Aus einem anderen Theil des gereinigten Kupfersalzes wurde durch Zerlegung des Salzes mit Schwefelwasserstoff das Glykocoll als solches abgeschieden.

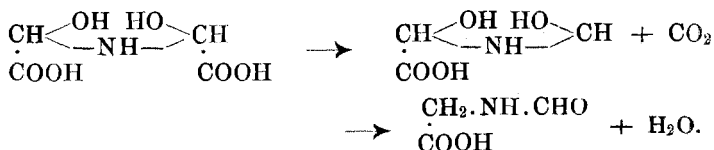
Die nach dem Eindampfen der Lösung erhaltene Krystallmasse schmeckte süß und ergab nach der Krystallisation die für das Glykocoll charakteristischen Krystalle.

Zur weiteren Identificirung führten wir einen Theil des Glykocolls in Hippursäure über, welche dann nach der Methode von Erlenmeyer¹⁾ mit Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid in Form des Azlactons²⁾ der Formel:



vom Schmp. 164⁰ abgeschieden wurde. Das Azlacton wurde durch Ueberführung in die Benzoylamidozimmtsäure vom Schmp. 225⁰ identificirt.

Danach verhält sich die Glyoxylsäure dem Ammoniak gegenüber genau so wie die bisher untersuchten α -Ketonsäuren. Der Process lässt sich in der folgenden Weise wiedergeben:



Die Bildung des Glykocolls aus der Glyoxylsäure ist deshalb von besonderem Interesse, da die Glyoxylsäure als erstes Assimilationsproduct in der Pflanze nachgewiesen ist³⁾ und es nicht unmöglich erscheint, dass sich die für den Aufbau des Eiweisses notwendigen α -Amidosäuren auch in der Pflanze auf ähnliche Weise bilden.

Auch auf Gemische von α -Ketonsäuren wollen wir die Reaction anwenden.

Strassburg i./Els. Chem. Inst. von Erlenmeyer & Kreuz

1) Ann. d. Chem. 307, 511 [1899].

2) Anm. zur Bezeichnung »Azlactone«, vergl. dieses Heft der »Berichte«, S. 2484. D. Red.

3) Diese Berichte 19, 595 [1886].