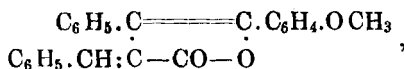


zuerst versucht, durch Erwärmen mit Anilin das labile Lacton, dem die Formel II zukommen sollte, mit Benzaldehyd zu condensiren. Dabei fand jedoch Umlagerung statt in das stabile Lacton. Als dieses nun weiter mit Benzaldehyd durch Anilin condensirt wurde, erhielten wir leicht das gewünschte Condensationsproduct:



in prachtvollen, orangegelben Nadeln vom Schmp. 195°. Rascher erfolgt die Condensation mit Piperidin.

Für das stabile Lacton folgt daraus, dass dasselbe  $\beta,\gamma$ -ungesättigt ist, während das zuerst gebildete labile Lacton  $\alpha,\beta$ -ungesättigt sein muss, wodurch der von mir angenommene Reactionsverlauf auf's Neue bestätigt wird.

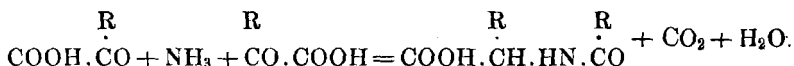
Aus dieser Untersuchung ergibt sich, wie ausserordentlich gross der Einfluss selbst weit entfernt stehender Radicale auf die Stabilität der ungesättigten Lactone ist und wie vorsichtig man bei der Beurtheilung der Constitution derselben zu Werke gehen muss.

Strassburg i. Els., Chem. Institut von Erlenmeyer & Kreutz.

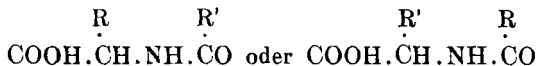
#### 432. E. Erlenmeyer jun.: Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf ein Gemisch zweier $\alpha$ -Oxosäuren.

(Eingegangen am 15. Juli 1903.)

Wie ich in Gemeinschaft mit Kunlin<sup>1)</sup> gezeigt habe, reagiren  $\alpha$ -Ketonsäuren mit Ammoniak in der folgenden Weise:



Es war nun von Interesse zu versuchen, ob nicht bei der Einwirkung von Ammoniak auf 2 verschiedene Oxosäuren Körper der folgenden Art:



zu erhalten waren.

Durch Einwirkung von Glyoxylsäure und Ammoniak hatten wir Formylglykocoll<sup>2)</sup>, welches wir jetzt in Form seines Baryumsalzes abscheiden konnten, erhalten.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 307, 146 [1899].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 2438 [1902].

In Gemeinschaft mit Hrn. Giloy habe ich diese Reaction weiter verfolgt und wir haben versucht, durch Einwirkung von Ammoniak auf Glyoxylsäure und Brenztraubensäure entweder Acetylglykocoll oder Formylalanin zu erhalten.

Wir neutralisirten zunächst 10 g Glyoxylsäure mit Ammoniumcarbonat und gaben danach zu dem Reaktionsgemisch 10 g Brenztraubensäure. Nach dem Zusatz der letzteren Säure findet eine erneute Kohlensäureentwicklung statt, welche auf dem Wasserbad zu Ende geführt wird. Der so erhaltene Syrup wurde mit Wasser aufgenommen und sodann mit Barythydrat erwärmt. Zuerst entsteht ein geringer flockiger Niederschlag, von welchem abfiltrirt wird, sodann wird mit Kohlensäure das überschüssige Barythydrat gefällt. Die filtrirte Lösung wird weiter mit Thierkohle entfärbt und dann auf die Hälfte eingedampft. Sodann setzten wir die Lösung des Baryumsalzes mit Kupfersulfat um, um das Kupfersalz zu erhalten. Da dasselbe aber so nicht direct rein zu erhalten war, wurde das Kupfer mit Schwefelwasserstoff gefällt und die Lösung eingedampft. Es hinterblieb ein Krystallbrei, der von einem gelben Syrup durchtränkt war. Die Krystalle wurden abgesaugt und mit heissem Alkohol extrahirt, wobei der grösste Theil in Lösung ging. Beim Einengen der alkoholischen Lösung erhielten wir Krystalle, welche aus Wasser umkrystallisirt den Schmelzpunkt der Acetursäure  $206^{\circ}$  ergaben. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer. Beim Erhitzen der Krystalle auf dem Platinblech tritt zuerst der Geruch nach Essigsäure auf, sodann treten dieselben Erscheinungen und Gerüche, wie beim Erhitzen des Glykocolls auf. Die Analyse gab die für  $\text{CH}_3\text{CO.NH.CH.COOH}$  berechneten Werthe. Das aus der gereinigten Substanz erhaltene Kupfersalz zeigte die Eigenschaften und den Kupfergehalt des acetursäuren Kupfers.

Danach gelingt es also, zwei verschiedene  $\alpha$ -Oxosäuren mit Ammoniak in dem angegebenen Sinne zu verknüpfen. Allerdings ist die Reaction nicht allgemein realisirbar, denn sowohl bei der Einwirkung von Phenylbrenztraubensäure auf brenztraubensaures Ammoniak, als bei der Einwirkung von Brenztraubensäure auf phenylbrenztraubensaures Ammonium erhielten wir nur das früher beschriebene Phenylacetylphenylalanin, so dass in beiden Fällen nur die Phenylbrenztraubensäure in Reaction tritt.

Ausführliche Abhandlung folgt in »Ann. d. Chem.«

Chem. Institut von Erlenmeyer und Kreutz, Strassburg i. Els.