

funden haben, daß sich Hydrazin auch zur quantitativen Trennung des Rhodiums von den Halogenen verwenden läßt.

Hrn. J. Saffron, der einige Kontrollanalysen ausgeführt hat, danken wir auch hier für die uns gewährte Unterstützung.

Erlangen, am 21. März 1909.

224. Johannes Scheiber: Über die Einwirkung von Phthalyl-glycylchlorid auf Natrium-acetessigester.

[Mitt. aus dem Institut von E. Beckmann, Labor. für angew. Chemie der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 6. April 1909.)

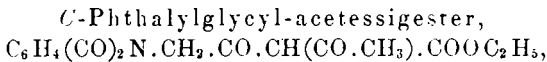
Die Verwendung von Aminosäurechloriden zu Synthesen ist neueren Datums und geschah erstmalig durch E. Fischer¹⁾ gelegentlich der Ausarbeitung von Methoden zum Aufbau von Polypeptiden. Wenig später zeigte dann S. Gabriel²⁾, daß man die Phthaliminosäurechloride durch Umsetzung mit Benzol nach Friedel-Crafts in Aminoketone überführen könne. Diese Erfolge legten es nahe, die Einführung von Aminoacyl, direkt oder indirekt, auch in Verbindungen vom Typ des Acetessigesters zu versuchen, denn es war zu hoffen, daß die eventuell entstehenden Aminoketonsäureester durch große Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet sein würden. In Gemeinschaft mit P. Lungwitz habe ich deshalb derartige Versuche begonnen und zunächst das am leichtesten erhältliche Aminosäurechlorid, das Phthalylglycylchlorid³⁾, auf Natrium-acetessigester einwirken lassen. Die Umsetzung verlief im erwarteten Sinne unter Bildung von *C*-Phthalylglycyl-acetessigester als Hauptprodukt, *O*-Phthalylglycyl- und Di-phthalylglycyl-acetessigester als Nebenprodukten. Da die Ausbeuten indes sehr zu wünschen übrig lassen, ist die Untersuchung der genannten Verbindungen noch nicht über ihre Charakterisierung hinaus gediehen. Die Mitteilung der bisherigen Ergebnisse geschieht deshalb auch nur zu dem Zwecke, uns ein ungestörtes Weiterarbeiten in der oben ange deuteten Richtung zu sichern.

¹⁾ Diese Berichte **37**, 3070 [1904]; **38**, 605, 2914 [1905]; **39**, 544 [1906]; über die im Anschluß daran untersuchte Einwirkung von Hippurylchlorid auf Phenole vergl. E. Fischer, ebenda **38**, 2926 [1905]; auf α -Methylindol: E. Fischer und C. Kaas, ebenda **39**, 1276 [1906].

²⁾ Diese Berichte **40**, 2647 [1907]; **41**, 242, 543, 1127, 2010 [1908].

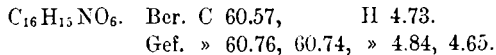
³⁾ S. Gabriel, diese Berichte **40**, 2648 [1907]; **41**, 242 [1908].

Phthalylglycylchlorid und Natrium-acetessigester setzen sich in benzolischer oder ätherischer Suspension des letzteren schnell miteinander um. Je nachdem aber, ob man in der Kälte oder in der Wärme arbeitet, ist der Reaktionsverlauf ein verschiedener. Erhitzen begünstigt die Bildung von *C*-Phthalylglycylacetessigester, Arbeiten in der Kälte läßt hingegen die beiden anderen Derivate entstehen. Nebenher laufen stets Vorgänge anderer Art, welche große Mengen des Säurechlorids der eigentlichen Reaktion entziehen und zudem wegen der Bildung harziger Produkte die an sich schon kleinen Ausbeuten noch mehr verringern. Über die günstigsten Umsetzungsbedingungen sind die Versuche noch nicht abgeschlossen.

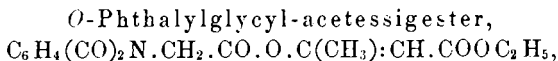


scheidet sich in Form seiner Natriumverbindung, zusammen mit Kochsalz, ab, wenn man das Gemisch der Reaktionskomponenten (1 Mol. Säurechlorid auf 2 Mol. Natrium-acetessigester) einige Zeit am Rückflußkühler erhitzt. Um den freien Ester zu erhalten, saugt man ab, wäscht mit Äther nach und behandelt die trockne Salzmasse mit Wasser, worin sie sich klar auflöst. Durch Zusatz von Essigsäure oder verdünnter Mineralsäuren wird der Ester abgeschieden. Einmaliges Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol genügt zu seiner Reinigung. Er stellt alsdann schöne, farblose Säulen dar, die bei 135—136° schmelzen.

0.1562 g Subst.: 0.3480 g CO₂, 0.0682 g H₂O. — 0.2052 g Subst.: 0.4570 g CO₂, 0.0858 g H₂O.



Die alkoholische Lösung des Esters wird durch Eisenchlorid rot gefärbt, besonders beim gelinden Erwärmen. Eisessig löst den Ester kalt unverändert auf; beim längeren Stehen, vor allem aber beim Kochen, findet indes eine Reaktion statt, die zu farblosen Krystallen einer bei 128° schmelzenden Substanz führt. Ob diese Verbindung einheitlicher Natur ist, kann noch nicht gesagt werden. Phenylhydrazin setzt sich mit dem Ester ebenfalls um, wobei zwei Produkte entstehen, die bei 138° bzw. bei 168° schmelzen. Auch Hydroxylamin wirkt ein. Die Untersuchung aller dieser Stoffe ist noch nicht beendet.



findet sich in dem vom oben erwähnten Salzgemisch abgesaugten Äther oder Benzol. Seine Menge ist nur gering. Nach dem Verdampfen

des Lösungsmittels krystallisiert er aus dem zurückbleibenden. Acetessigester enthaltenden Öl langsam aus und bildet, nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol, farblose, bei 97—98° schmelzende Krystalle. In Natronlauge sind diese nicht löslich. Ebenso gibt ihre alkoholische Lösung mit Eisenchlorid auch keine Rotfärbung.

0.1486 g Sbst.: 0.3280 g CO₂, 0.0656 g H₂O. — 0.1462 g Sbst.: 0.3266 g CO₂, 0.0648 g H₂O.

C₁₆H₁₅NO₆. Ber. C 60.57, H 4.73.
Gef. » 60.19, 60.55, » 4.90, 4.92.

Di-phthalylglycyl-acetessigester,
[C₆H₄(CO)₂N·CH₂·CO]₂C(CO·CH₃)·COO C₂H₅,

bildet sich vornehmlich bei Umsetzung der Reaktionskomponenten in der Kälte. Er findet sich dann der aus Kochsalz und Natriumphthalylglycylacetessigester bestehenden Salzmasse beigemischt und kann infolge seiner Unlöslichkeit in Wasser leicht von den Begleitern getrennt werden. Aus siedendem Alkohol krystallisiert er in langen, bei 158—159° schmelzenden Nadeln. In Natronlauge ist die Verbindung nicht löslich. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung nicht.

0.1524 g Sbst.: 0.3458 g CO₂, 0.0558 g H₂O. — 0.2216 g Sbst.: 11.4 cem N (16°, 741 mm).

C₂₆H₂₀N₂O₉. Ber. C 61.90, H 3.97, N 5.55,
Gef. » 61.88, » 4.07, » 5.81.

225. Einar Biilmann: Über die isomeren Zimtsäuren. II.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität zu Kopenhagen.]

(Eingegangen am 13. April 1909.)

Der Mitteilung über die isomeren Zimtsäuren, welche ich im Januarhefte dieser Berichte publiziert habe¹⁾, ist neuerdings eine Abhandlung von Hrn. Prof. Liebermann²⁾ gefolgt, welche sowohl wegen ihres Inhaltes als auch wegen der unbestrittenen Autorität des genannten Forschers in dem fraglichen Gebiete der Chemie ein besonderes Interesse beanspruchen darf. Neben einer Bestätigung der wichtigsten meiner Versuchsergebnisse und Zustimmung mit den darauf fußenden Schlußfolgerungen enthält Liebermanns Mitteilung einige Fragen und auch einige Beobachtungen, welche mit dem von mir Mitgeteilten nicht übereinstimmen.

¹⁾ Diese Berichte 42, 182 [1909]. ²⁾ Diese Berichte 42, 1027 [1909].