

und zwar 2.8 g unter Bildung von Oxalsäure, der Rest unter Bildung von Kohlensäure.

8. Bei einem dem vorigen sonst völlig gleichenden Versuche wurde die Oxydation des Glykokolls bei einer Temperatur von 65° ausgeführt. Hierbei entstand ein Niederschlag im Gewicht von 21 g.

1.1525 g Sbst : 0.0260 g CO₂, entsprechend 10.30% BaCO₃. — 0.8020 g Sbst.: 0.1340 g CaO, entsprechend 66.94% BaC₂O₄.

Es waren hiernach 5 g Glykokoll oxydiert worden und zwar 4.6 g unter Bildung von Oxalsäure allein, der Rest unter Kohlensäurebildung. Hiermit steht die während des Versuches absorbierte Sauerstoffmenge von 2.5 g annähernd in Übereinstimmung.

Hrn. Dr. K. Seib sage ich für die mir bei den obigen Versuchen geleistete wertvolle Hilfe meinen besten Dank.

417. W. Traube: Über die Oxydation der Aminosäuren durch Alloxan, Isatin und Chinon.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 26. Oktober 1911.)

Während Alloxan mit vielen, die primäre Aminogruppe enthaltenden Körpern, z. B. den *o*-Diaminen¹⁾, mit Hydroxylamin²⁾ usw. unter Austritt von Wasser zu Kondensationsprodukten sich verbindet, reagiert es mit aliphatischen, die primäre Aminogruppe enthaltenden α -Aminosäuren bei Gegenwart von Wasser in ganz anderer Weise.

Wie Strecker vor längerer Zeit zeigte, oxydiert es diese unter Abspaltung von Kohlensäure und Ammoniak zu den Aldehyden der nächst niederen Kohlenstoffreihe. Die Lösung färbt sich dabei rot, und es scheidet sich Murexid als Umwandlungsprodukt des Alloxans aus.

Hurtley und Wootton³⁾ haben neuerdings das Studium dieser Reaktion aufgenommen und u. a. gefunden, daß Dimethyl-alloxan den Aminosäuren gegenüber die gleichen Reaktionen zeigt wie das Alloxan selbst.

Ehe diese Arbeit zu meiner Kenntnis gelangte, habe ich ebenfalls angefangen, mich mit der obigen Streckerschen Reaktion zu

¹⁾ Kühling, B. 24, 2364 [1891]. ²⁾ Ceresole, B. 16, 1133 [1883].
³⁾ Soc. 99, 288 [1911].

beschäftigen, einmal um festzustellen, welche dem Alloxan verwandten Verbindungen gleich diesem in wäßriger Lösung oxydierend auf α -Aminosäuren einwirken, und sodann, um den Verlauf der Aldehydbildung bei der Oxydation der Aminosäuren so gut als möglich quantitativ zu verfolgen.

Zur Erreichung des letzteren Zieles eignen sich die von Strecker geprüften, rein aliphatischen Aminosäuren weniger, da die aus ihnen entstehenden Aldehyde meist keine einfache quantitative Bestimmung gestatten.

Ich habe deshalb die Versuche mit der Phenyl-amino-essigsäure, $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$, ausgeführt, die, analog den rein aliphatischen Aminosäuren, mit Alloxan zunächst unter Rotfärbung der Lösung und dann unter Murexid- bzw. Uramilbildung sowie gleichzeitiger Kohlensäureentwicklung und Bildung von Benzaldehyd reagiert. Der letztere kann als Benzal-phenylhydrazin ziemlich genau quantitativ bestimmt werden¹⁾.

Von den bezüglich ihres Verhaltens zu α -Aminosäuren qualitativ und speziell zu Phenyl-amino-essigsäure quantitativ geprüften Ketoverbindungen zeigten nur Isatin, sowie Benzo- und Toluchinon ein dem Alloxan entsprechendes Verhalten, d. h. sie oxydierten wie letzteres die Aminosäuren zu Aldehyden. Bei Verwendung der Naphthochinone, des Anthrachinons, Chloranils und der Parabansäure trat Aldehydbildung nicht ein.

Bezüglich des Chinons sei darauf hingewiesen, daß es nach den Untersuchungen E. Fischers und H. Schraders²⁾ mit den Estern der α -Aminosäuren ganz anders reagiert. Durch Glykokoll-äthylester z. B. wird Chinon in alkoholischer Lösung in den Diäthylester des Diglycino-chinons übergeführt. Hierbei wird Wasserstoff abgespalten, der von einem anderen Teil des angewandten Chinons aufgenommen wird, indem Hydrochinon entsteht.

Beim weiteren Studium der Streckerschen Reaktion ergab sich, daß ebenso wie α -Aminosäuren auch fettaromatische Amine von Alloxan und Isatin, jedoch nicht von Chinonen, unter Entstehung von Aldehyden oxydiert wurden.

So wurde z. B. aus Benzylamin in beträchtlicher Ausbeute Benzaldehyd erhalten. Rein aliphatische Amine werden dagegen auch von Isatin und Alloxan nicht in gleicher Weise oxydiert. Bringt man z. B. Alloxan mit Isoamylamin zusammen, so färbt sich die Lösung, zumal beim Erwärmen, zwar rot, die Färbung verschwindet aber bald wieder, und die Bildung des durch den Geruch leicht erkennbaren Butyraldehyds tritt nicht ein.

¹⁾ Fr. 29, 228 [1890].

²⁾ B. 43, 525 [1910].

1. 1.51 g Phenyl-amino-essigsäure und 3.6 g Alloxan (entwässert) wurden zu etwa 100—200 ccm Wasser gegeben und das Gemisch während 80 Minuten in einer Stickstoffatmosphäre am Rückflußkühler im Sieden erhalten. Sodann wurde die Flüssigkeit, wiederum im Stickstoffstrom, destilliert, solange noch Tröpfchen von Benzaldehyd in der übergelassenen Flüssigkeit wahrzunehmen waren, und das Destillat in 200 ccm 1-prozentiger wäßriger, mit Essigsäure angesäuerter Phenylhydrazin-Lösung aufgefangen. Es schieden sich reichliche Mengen Benzaldehyd-phenylhydrazon aus. Zur Vervollständigung der Abscheidung blieb die Flüssigkeit noch 24 Stunden bei etwa 0° stehen, und erst dann wurde der Niederschlag im Gooch-Tiegel abgesaugt und nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure gewogen.

Das Gewicht des Hydrazons betrug 1.435 g, d. h. 74.3% derjenigen Menge, die aus den zum Versuch angewendeten 1.51 g Phenyl-amino-essigsäure nach der Theorie entstehen konnten.

Daß es sich bei dem Niederschlag um reines Benzal-phenylhydrazin handelte, wurde durch den Schmelzpunkt und Vergleich mit einer Probe aus Benzaldehyd dargestellten Hydrazons festgestellt.

2. 1.387 g Phenyl-amino-essigsäure, 2.8 g Isatin und ca. 150 ccm Wasser wurden in der im vorstehenden Versuch beschriebenen Weise während 80 Minuten im Sieden erhalten und der im Verlaufe dieser Zeit entstandene Benzaldehyd sodann in vorgelegte essigsäure Phenylhydrazinlösung destilliert. Das Gewicht des ausgefallenen Phenylhydrazons betrug nach dem Trocknen 1.247 g, d. h. 69.30% der theoretisch möglichen Menge.

3. Bei einem dem vorigen gleichenden Versuch wurden aus 1.487 g Aminosäure und 2.992 g Isatin 1.423 g Benzal-phenylhydrazin erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 73%.

Verbessert wurden die Ausbeuten noch, wenn nach beendeter Abdestillieren des Benzaldehyds die zurückbleibende Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und dann nochmals der Destillation unterworfen wurde, wobei dann von neuem kleine Mengen Benzaldehyd übergingen.

Aus 1.473 g Aminosäure und 2.8 g Isatin wurden so 1.5080 g Hydrazon erhalten, d. h. 79% der Theorie. Wurde die Menge des Isatins, die in den beschriebenen Versuchen etwa 2 Molekulargewichte auf 1 Molekulargewicht Aminosäure betrug, vermindert, so sank die Ausbeute an Hydrazon. Es wurden z. B. bei Anwendung von nur 1.428 g Isatin auf 1.532 g Phenyl-amino-essigsäure nicht mehr als 1.047 g Hydrazon erhalten, was einer Ausbeute von nur 52.88% entspricht. Die bei den hier beschriebenen Versuchen nach dem Abdestillieren des Benzaldehyds zurückbleibende Flüssigkeit, in der ein stark gefärbter Niederschlag entstanden war, wurde nicht weiter untersucht.

4. 1.5090 g Phenyl-amino-essigsäure wurden in wäßriger Lösung mit 2.2 g Benzochinon etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden und darauf nach Zusatz von 5 ccm verdünnter Schwefelsäure noch 15 Minuten am Rückflußkühler gekocht und die Flüssigkeit sodann der Destillation unterworfen. Das Destillat, in dem kleine Tröpfchen von Benzaldehyd schwammen, wurde zunächst in wäßriger schwefeliger Säure aufgefangen, um etwa mit übergehendes Chinon in das gegen Phenylhydrazin indifferente Hydrochinon überzuführen.

Die schweflige Säure Flüssigkeit wurde darauf mit einem Überschuß von Bariumcarbonat behandelt und unter Vorlegung von essigsaurem Phenylhydrazin ebenfalls destilliert. Das in der Vorlage sich abscheidende Benzal-phenylhydrazin wurde im Gooch-Tiegel abgesaugt und nach dem Trocknen gewogen. Das Gewicht betrug 1.0290 g, entsprechend 42.9% der theoretisch möglichen Menge. In einem zweiten Versuch wurden aus 1.4690 g Aminosäure und 3.3 g Chinon 0.4120 g Hydrazon erhalten, d. h. 21.60% der Theorie.

Aus den hier erhaltenen, vergleichsweise geringen Ausbeuten an Hydrazon darf wohl geschlossen werden, daß die Reaktion zwischen Chinon und der Aminosäure nicht ausschließlich in der Richtung der Oxydation zu Aldehyd verläuft.

5. Bei ca. $1\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen von 1.350 g Benzylamin mit 3.7 g Isatin, nachherigem Destillieren und Auffangen des Destillats in essigsaurem Phenylhydrazin entstanden 1.629 g Benzal-phenylhydrazin, was einer Ausbeute von 65.9%, auf Aminosäure berechnet, entspricht.

6. Bei einem dem vorigen entsprechenden Versuch, in dem an Stelle des Isatins Alloxan verwendet wurde, entstanden bei Verwendung von 1.112 g Benzylamin und 2.4 g Alloxan 0.698 g Hydrazon, d. h. 34.3% der Theorie.

Hrn. Dr. F. Hahn spreche ich meinen besten Dank aus für die mir bei den obigen Versuchen geleistete wertvolle Hilfe.