

Waschen mit wenig kaltem Wasser und Kochen mit kleinen Mengen von Silberoxyd von den letzten Spuren anhaftenden Salmiaks befreien. Die freie Amidosäure ist nahezu unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Aus einer wässrigen Auflösung scheidet sie sich dagegen erst ab, nachdem das Lösungsmittel fast vollständig verdunstet ist. Man erhält sie so in weissen, atlasglänzenden, federartig verzweigten Nadeln, welche um 260° sublimiren, ohne zu schmelzen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I	II
C ₉	108	65.45	65.21	—
H ₁₁	11	6.66	6.97	—
N	14	8.48	—	8.80
O ₂	32	19.41	—	—
	165	100.00.		

Das salzsaure Salz krystallisirt in concentrisch gruppirten Nadeln. Die Metallsalze der α -Amidohydratropasäure sind leicht löslich; in Lösungen ihres Ammoniaksalzes werden daher weder durch Kupfersulfat noch durch Bleiacetat oder Silbernitrat Fällungen hervorgerufen. Das durch Kochen der Säure mit gefällttem Kupfercarbonat und Wasser dargestellte Kupfersalz krystallisirt beim Verdunsten des Lösungsmittels in schönen, hellblau gefärbten Nadeln.

Die salzsaure α -Amidohydratropasäure geht, wenn man sie in wässriger Lösung mit der äquivalenten Menge salpetrigsauren Natriums bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung erhitzt, leicht und quantitativ in Atrolactinsäure über. Da das aus dem Acetophenon dargestellte Amidonitril sich weit glatter als das demselben entsprechende Cyanhydrin verseifen lässt, so ist es nach unseren Versuchen vorzuziehen, das Acetophenon zunächst in α -Amidohydratropasäure umzuwandeln, wenn es sich darum handelt, aus dem genannten Ausgangsmaterial grössere Mengen von Atrolactinsäure zu bereiten.

383. Ferd. Tiemann und R. Piest: Ueber Phenylsarkosin, $C_6H_5 \cdots CH(NHCH_3) \cdots COOH$.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCLXV; vorgetragen von Hrn. Tiemann.]

Wir haben zusammen eine Arbeit begonnen, welche auf Feststellung des Verhaltens substituierter Ammoniake gegen die Cyanhydrine von Aldehyden und Ketonen abzielt und theilen im Folgenden die bei dieser Untersuchung erhaltenen ersten Resultate mit.

Wenn man das Benzaldehydcyanhydrin mit der äquivalenten Menge einer alkoholischen Methylaminlösung fünf bis sechs Stunden

bei 60—80° in verschlossenen Flaschen digerirt, und aus dem Reactionsprodukt den Alkohol und das unangegriffene Methylamin auf dem Wasserbade verjagt, so bleibt ein gelbes Oel zurück. Aus demselben scheiden sich unter der Luftpumpe Krystalle ab, welche aber an der Luft leicht wieder zerfliessen. Um das gebildete Nitril des Phenylsarkosins $C_6H_5 \cdot CH(NHCH_3) \cdots CN$ von dem beigemischten Benzaldehyd zu trennen, wurde das theilweise erstarrte Oel mit verdünnter Salzsäure behandelt und die Flüssigkeit von dem Ungelöstbleibenden durch ein nasses Filter filtrirt.

Aus der salzsauren Lösung schied sich das fragliche Nitril auf Zusatz verdünnter Kalilauge wiederum als Oel ab, welches durch Ausziehen mit Aether isolirt und durch rauchende Salzsäure alsbald in das salzsaure Salz des Phenylsarkosinamids



umgewandelt wurde. Dasselbe krystallisirt aus der salzsauren Lösung nach längerer Zeit in Nadeln und kann durch Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Aether gereinigt werden. Das freie Amid haben wir aus einer concentrirten wässrigen Lösung seines salzsauren Salzes durch Ammoniak gefällt und dabei eine in feinen Nadeln krystallisirende Verbindung erhalten, welche constant bei 155° schmilzt. Wir sind nicht absolut sicher, dass die bis jetzt dargestellten Präparate völlig frei von Phenylsarkosin sind und theilen daher den angeführten Schmelzpunkt nicht ohne Reserve mit.

Das obige Amid ist durch fünfstündiges Verseifen mit verdünnter Salzsäure leicht in salzsaures Phenylsarkosin umzuwandeln, welches bei dem Eindampfen der sauren Flüssigkeit früher als der darin ebenfalls vorhandene Salmiak in Blättchen auskrystallisirt und durch wiederholtes Umkrystallisiren, zunächst aus Wasser, später aus Alkohol im reinen Zustande erhalten werden kann.

Bestimmung der Salzsäure im salzsauren Phenylsarkosin:

	Berechnet	Gefunden
für $C_9H_{11}NO_2, HCl$		
HCl	18.11	17.83 pCt.

Aus dem salzsauren Phenylsarkosin lässt sich die freie Methylamidosäure durch Eindampfen seiner wässrigen Lösung mit überschüssigem Ammoniak und Ausziehen des dabei gebildeten Salmiaks mit wenig Wasser abscheiden. Das dabei zurückbleibende Phenylsarkosin ist wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser und nahezu unlöslich in Alkohol und Aether. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, wird es in feinen, weissen Blättchen erhalten, welche um 274° sublimiren, ohne zu schmelzen und sich bei plötzlichem Erhitzen auf eine hohe Temperatur zersetzen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₉	108	65.46	65.41	—
H ₁₁	11	6.66	6.80	—
N	14	8.49	—	8.70
O ₂	32	19.39		
	165	100.00.		

Die Einwirkung von Methylamin auf Benzaldehydcyanhydrin erfolgt nicht mehr so leicht und vollständig wie die des Ammoniaks; das Dimethylamin wirkt noch träger ein, aber auch in diesem Falle scheint das Nitril einer im Ammoniakrest substituirten Amidosäure zu entstehen. Das Phenylsarkosin ist löslicher in Wasser, als die Phenylamidoessigsäure; die aus dem Product der Reaction von Dimethylamin auf Benzaldehydcyanhydrin sich bildende phenylirte Dimethylamidoessigsäure scheint in Wasser noch löslicher zu sein. Es ist dies ein Umstand, welcher die Reindarstellung dieser Verbindung sehr erschwert und uns bis jetzt verhindert hat, dieselbe in einen für die Analyse geeigneten Zustand zu bringen.

Die Cyanhydrine der Ketone reagiren leicht auf substituirte Ammoniake. Es ist dies bemerkenswerth, da nach Versuchen von H. Schiff¹⁾ und M. Pauly²⁾ die Ketone selbst fast ohne Einwirkung auf diese Verbindungen sind.

Bei dem Digeriren alkoholischer Lösungen der Cyanhydrine von Aldehyden und Ketonen mit Anilin entstehen sehr schön krystallisirende Verbindungen, deren Cyangruppen aber allem Anschein nach schwierig zu verseifen sind.

Wir hoffen der Gesellschaft über diese Verbindungen in Bälde weitere Mittheilungen machen zu können und beabsichtigen, auch zu versuchen, ob man zu den im Ammoniakrest substituirten Amidosäuren ebenso leicht durch Einwirkung von Alkyljodiden auf die Silbersalze dieser Säuren und Verseifen der sich dabei voraussichtlich bildenden Säureäther gelangen kann.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. III, 362.

²⁾ Ibid. CLXXXVII, 198.