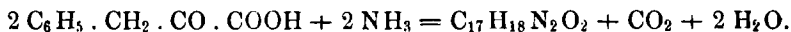


Ich bin nicht der Ansicht, dass durch die vorstehenden Betrachtungen eine definitive Erklärung für die merkwürdige Umlagerung gefunden ist, wohl aber glaube ich, dass durch dieselben neue Gesichtspunkte gewonnen sind, die der experimentellen Prüfung zugänglich sind, und ich hoffe, bald weiteres Material zur Lösung dieser Frage beibringen zu können.

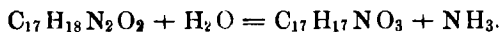
**383. E. Erlenmeyer jun.: Ueber eine merkwürdige Umwandlung einer  $\alpha$ -Ketonsäure in die zugehörige  $\alpha$ -Amidosäure.**

(Eingegangen am 12. August.)

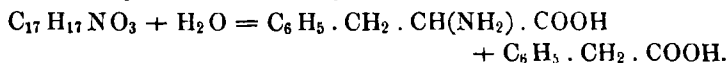
Durch die Einwirkung von Ammoniak auf Phenylbrenztraubensäure entsteht, wie ich bereits mitgetheilt<sup>1)</sup> habe, ein indifferenten Körper von der Zusammensetzung  $C_{17}H_{18}N_2O_2$ . Für die Bildung dieses Körpers hat man die Gleichung aufzustellen:



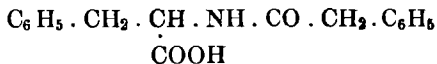
Dieser Körper geht durch Erwärmen mit Natronlauge quantitativ in eine Säure  $C_{17}H_{17}NO_3$  über:



Diese Säure endlich zerfällt mit concentrirter Salzsäure im Einchlussrohr quantitativ in Phenylalanin und Phenyllessigsäure:



Auf Grund dieses Verhaltens, welches meinen Erfahrungen nach genau mit dem Verhalten des von mir auf synthetischem Wege gewonnenen Benzoylphenylalanins übereinstimmt, stellte ich für die Säure, welche sich durch ein in Wasser sehr schwer lösliches Natriumsalz auszeichnet und entgegen einer früheren Angabe<sup>2)</sup> nicht bei  $131^\circ$ , sondern bei  $126^\circ$  schmilzt, die folgende Constitutionsformel auf:



und sprach den Körper  $C_{17}H_{18}N_2O_2$  als deren Amid an, da er aus dem Ester der Säure durch Ammoniak entsteht.

Die Bildung des Phenylacetylphenylalanins aus der Phenylbrenztraubensäure und Ammoniak erscheint auf den ersten Blick wenig verständlich, und es war daher wünschenswerth, diese Säure auf einem anderen, leicht verständlichen Wege synthetisch zu gewinnen

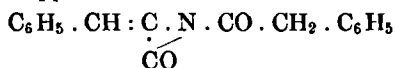
<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 2976.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 1616.

und so den definitiven Beweis für die Richtigkeit der angenommenen Constitution zu bringen.

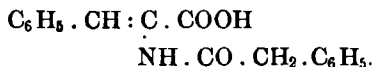
Wie ich früher aus Benzaldehyd und Hippursäure die Benzoyl-amidozimmtsäure und daraus durch Reduction das Benzoylphenylalanin erhielt, so durfte ich erwarten, durch Condensation der Phenacetursäure mit Benzaldehyd die Phenylacetyl-amidozimmtsäure und daraus durch Reduction das nach obiger Formel constituirte Phenylacetylphenylalanin zu erhalten, welches, die Richtigkeit meiner früheren Auseinandersetzung vorausgesetzt, identisch sein musste mit der Säure  $C_{17}H_{17}NO_3$ .

In Gemeinschaft mit Hrn. Kunlin habe ich die Condensation von Benzaldehyd mit Phenacetursäure ausgeführt. Bei derselben entsteht ein schwach gelb gefärbter, indifferenter Körper, der auf Grund seiner Eigenschaften und seiner Analysen, sowie auf Grund der Analogie mit dem früher von mir näher untersuchten Lactimid aus Benzaldehyd und Hippursäure, durch die Formel:



auszudrücken ist.

Bei der Aufspaltung mit Natronlauge auf dem Wasserbad wird eine prachtvoll krystallisirte Säure erhalten von der Formel:



Diese Säure zeichnet sich durch ein ziemlich schwer lösliches Natriumsalz aus.

Zur Reduction wurde diese Säure in verdünnter Soda gelöst und zu dieser Lösung Natriumamalgam (4-proc.), unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure, in kleinen Stücken hinzugegeben. Kaum befand sich ein Stück Natriumamalgam einige Zeit in der Lösung, so zeigte es sich mit einer weissen Salzschrift überzogen, ein Zeichen, dass durch die Reduction ein sehr schwer lösliches Natriumsalz gebildet wird. Diese Wahrnehmung war mir ein Beweis, dass ich auf dem richtigen Wege war, da die von mir als Phenylacetylphenylalanin angesprochene Säure ein so ausserordentlich schwer lösliches Natriumsalz giebt.

Als etwa das Dreifache der zur Reduction nothwendigen Menge Natriumamalgam zugegeben und die vollständige Zersetzung des Amalgams durch gelindes Erhitzen herbeigeführt war, wurde unterbrochen. Die vom Quecksilber abgegossene Lösung wurde nach der Filtration mit Salzsäure gefällt. Die entstandene Säure schied sich erst ölig ab, wurde aber alsbald fest. Nach sorgfältiger Reinigung der Säure zeigte dieselbe genau den gleichen Schmp.  $126^0$  wie die aus der Phenylbrenztraubensäure erhaltene Säure, mit welcher sie auch

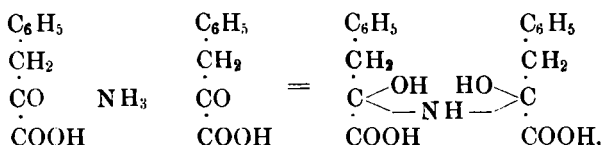
sonst in allen Eigenschaften übereinstimmte. Die Analyse stimmte auf die Zusammensetzung  $C_{17}H_{17}NO_3$ .

Damit ist also auch für die aus der Phenylbrenztraubensäure erhaltene Säure die oben angegebene Constitutionsformel bewiesen.

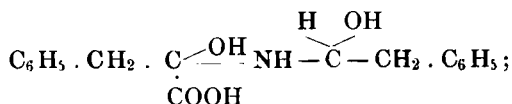
Abgesehen von der Amidbildung, welche einen secundären Process darstellt, ist die Entstehung des Phenylacetylphenylalanins aus Phenylbrenztraubensäure und Ammoniak durch die Gleichung auszudrücken:



2 Mol. Phenylbrenztraubensäure können mit 1 Mol. Ammoniak kaum anders als wie folgt zusammentreten:



Wenn die Kohlensäure nicht schon vorher abgeschieden wurde, so muss sie sich jetzt aus obigem Product abspalten unter Bildung von:



dann muss Hydroxyl in  $\alpha$ -Stellung mit Wasserstoff in  $\gamma$ -Stellung Platz wechseln, und das Phenylacetylphenylalanin ist fertig. Den Vorgang dieses Platzwechsels denke ich mir genau analog wie bei der in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Umlagerung, von welcher Umlagerung die vorliegende nur dadurch unterschieden ist, dass die beiden hydroxylierten Kohlenstoffatome in diesem Falle statt durch ein Kohlenstoffatom durch ein Stickstoffatom getrennt sind.

Auch der leichte Uebergang von Glyoxylsäure in Oxalsäure und Glykolsäure, sowie die Bildung von Benzoëssäure und Benzylalkohol aus Benzaldehyd lässt sich, wie mir scheint, auf ähnliche Weise erklären.