

lauge und langsames Neutralisieren mit Essigsäure gereinigt. Man erhält auf diesem Wege dünne Nadeln, die sich zu Büscheln vereinigen. In Übereinstimmung mit den Angaben verschiedener Autoren liegt der Schmp. je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 267° und 320°. Ausbeute 0.90 g (81%). Das *N*-Methyl-tyrosin gibt eine positive Millionsche Reaktion, die aber verschieden von der des Tyrosins ist.

0.0829 g Sbst. (nach Kjeldahl): 8.40 ccm $n/20$ -SO₄H₂.
C₁₀H₁₃O₃N (195). Ber. N 7.17. Gef. N 7.09.

N-Benzoyl-*N*-methyl-piperonyl-amino-acrylsäure: 2.4 g Piperonylaldehyd und 2.7 g Benzoyl-sarkosin werden wie üblich mittels essigsäuren Natriums + Essigsäure-anhydrids kondensiert. Nach Beendigung des Erhitzens wird das Produkt in viel Wasser gegossen; es scheidet sich dann ein Öl ab, das am folgenden Tage fest geworden ist. Man trennt die wäßrige Lösung ab und extrahiert aus dem Rückstand den in verd. Natriumcarbonat löslichen Teil. Die erhaltene Lösung wird mit Salzsäure bis zum Umschlag des Kongorots angesäuert, wodurch sich die Acrylsäure niederschlägt. Sie wird filtriert, getrocknet und aus Alkohol umgelöst. Ausbeute 2.45 g (48%). Farblose Krystalle, Schmp. 199°. Löslich in Essigsäure und Alkohol. Unlöslich in Wasser.

4.637 mg Sbst.: 11.285 mg CO₂, 1.950 mg H₂O.
C₁₈H₁₅O₅N (325). Ber. C 66.46, H 4.61. Gef. C 66.37, H 4.67.

305. Alfons Schöberl, Emil Berninger und Franz Harren: Zur Kenntnis der alkalischen Spaltung von Disulfiden, I. Mitteil.: Verhalten der Diphenyl-dithio-diglykolsäure.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Würzburg.]
(Eingegangen am 11. August 1934.)

Der bekannten Schwefelblei-Probe auf Eiweißstoffe liegt der Cystin-Gehalt der meisten Proteine zugrunde. Schon seit Jahrzehnten ist die Instabilität von Cystin gegenüber Alkali bekannt. Noch kennt man aber bis heute keine befriedigende Deutung für den Chemismus der Schwefelwasserstoff-Abspaltung. Da mit dieser Eigenschaft von Cystin das gesamte Problem der Schwefel-Abspaltung aus Eiweiß eng zusammenhängt, verlohnnte es sich, dem Verhalten ähnlich gebauter Disulfide nachzugehen, wie es bei dem von uns untersuchten oxydativen Abbau in alkalischer Lösung zutage trat¹⁾. Die Absicht war die, an einfachen Modellen die exakte chemische Grundlage für eine reichlich gewaltsame Reaktion zu schaffen. Modellversuche an Cystin selbst erschienen dazu zunächst ungeeignet.

Wir haben früher¹⁾ dafür Beweise erbringen können, daß der Primärvorgang der Spaltung aliphatischer Disulfide mit bestimmttem Bauprinzip durch Alkalien in der hydrolytischen Aufspaltung der Disulfid-Bindung unter Bildung von Sulphydrylverbindung und Sulfensäure besteht: HOOC.R.S.S.R.COOH + H.OH → HOOC.R.SH + HO.S.R.COOH.

So sind Dithio-diglykol- und Dithio-dilactylsäure spaltbar gewesen. Nachweis und Isolierung der entstehenden Sulphydrylverbindung

¹⁾ A. Schöberl u. M. Wiesner, A. 507, 111 [1933].

verursachen zumeist keine besondere Schwierigkeit. Wohl aber kann die Sulfensäure durch ihre Instabilität und Umwandelbarkeit die Verhältnisse komplizieren. Es ist möglich, daß diese sich durch Abspaltung von Schwefelwasserstoff stabilisiert. Dann muß bei der alkalischen Spaltung von Dithiodiglykolsäure aus HOOC.CH₂.S.OH Glyoxylsäure entstehen, die in dem vorhandenen Milieu sofort nach Cannizzaro disproportioniert wird. In der Tat hat sich bei diesem Modell Oxalsäure als erste Stütze für eine solche Annahme isolieren lassen²⁾. Aber der bündige Beweis mußte erst noch geliefert werden. Für diesen Zweck erwies sich Diphenyl-dithio-diglykolsäure, C₆H₅.CH(COOH).S.S.CH(COOH).C₆H₅, als recht geeignet³⁾. Das Disulfid ist bisher nur einmal von Ulpiani und Mitarbeitern dargestellt worden. Das von ihnen benutzte Verfahren kommt aber für eine ergiebige Gewinnung nicht in Frage, ganz abgesehen davon, daß wir für das Disulfid andere Eigenschaften auffanden. Außerdem sind von uns 2 isomere Disulfide abgetrennt worden.

C. Ulpiani und U. Ciancarelli⁴⁾ zersetzen Dibenzyl-trisulfid- α , α' -dicarbonsäure, [C₆H₅.CH(COOH).S]₂S, mit Kalilauge und erhalten zunächst Phenyl-thioglykolsäure, die sie mit Eisen(III)-chlorid zu einem Disulfid mit dem Schmp. 198—200° oxydieren. Später gelangen dann Ulpiani und G. Chieffi⁵⁾ durch alkalische Spaltung von „Pentathio-tetraphenyl-acetamid“ [C₆H₅.CH(CO.NH₂).S]₄S zu dem gleichen Disulfid mit dem höheren Schmp. 215°, das aber diesmal mit 2 Molen Krystallwasser beschrieben wird.

Diphenyl-dithio-diglykolsäure ist am vorteilhaftesten aus Phenyl-brom-essigsäure und Natriumdisulfid herzustellen: 2 C₆H₅.CH(Br).COOH + Na₂S₂ → [C₆H₅.CH(COOH).S]₂ + 2 NaBr. Das Molekül des Disulfids enthält 2 gleichwertige asymmetrische Kohlenstoffatome und ist deshalb in 2 inaktiven Formen, einer Racem- und einer Meso-Form, existenzfähig, die beide bei obiger Umsetzung entstehen können und auch entstehen. Bei Vermeidung jeglicher Temperatur-Steigerung geht die Reaktion glatt vonstatten, während in der Hitze nur Mandelsäure entsteht. Alle Umsetzungen, die den Ersatz des sehr reaktionsfähigen Bromatoms⁶⁾ in der Phenyl-brom-essigsäure, insbesondere durch den Sulfhydryl-, Disulfid- und Xanthogenat-Rest, bezeichnen, sind in der Kälte durchzuführen, da man sonst Mandelsäure erhält. Die isomeren Disulfide können mittels Benzols leicht voneinander getrennt werden. Es werden so ein hauptsächlich entstehendes Isomeres mit dem Schmp. 218° und ein zweites mit dem viel niedrigeren Schmp. um 140° abgetrennt. Letzteres krystallisiert aus Wasser mit 1 Mol Krystallwasser. Auch bei der Jod-Oxydation von Phenyl-thioglykolsäure entstehen beide Stoffe; hier wurden sie sogar zuerst aufgefunden. Infolge der leichten Zugänglichkeit der isomeren Diphenyl-dithio-diglykolsäuren wird sich hier gegenüber den bisher bekannten Fällen ein vielleicht besseres Beispiel bieten, um an ihm einige Beiträge zur Stereochemie des Schwefels im Sinne der Untersuchungen von R. Ahlberg⁷⁾ beisteuern

²⁾ 1. c., u. zw. S. 115.

³⁾ vergl. den Vortrag des einen von uns (Schöberl) auf der 47. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Köln am 24. Mai 1934; referiert in Angew. Chem. **47**, 412 [1934].

⁴⁾ Atti R. Accad. Lincei (Roma) Rend. [5] **12**, II 225 [1903]; Gazz. chim. Ital. **34**, I 161 [1904]. ⁵⁾ Atti R. Accad. Lincei (Roma) Rend. [5] **15**, II 516 [1906].

⁶⁾ vergl. G. Senter, St. H. Tucker, Journ. chem. Soc. London **109**, 690 [1916].

⁷⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **138**, 128 [1933].

zu können. Die Unterscheidung zwischen Racem- und Meso-Form können nur Spaltungsversuche erbringen.

Diphenyl-dithio-diglykolsäure ist gegen Alkali, wie erwartet, außerordentlich instabil⁸⁾. Es erfolgt dabei Hydrolyse der Disulfid-Bindung nach folgender Gleichung: $[C_6H_5 \cdot CH(COOH) \cdot S]_2 + H \cdot OH \rightarrow C_6H_5 \cdot CH(COOH) \cdot SH$ (I) + $H \cdot OH \cdot S \cdot CH(COOH) \cdot C_6H_5$ (II). Diese Formulierung steht mit dem Experiment im Einklang. Phenyl-thioglykolsäure (I) wird in einer Menge von rund 50 % d. Th. gebildet. Wir haben sie wiederum mit Jod zum Disulfid zurückoxydiert und als solches aus dem Reaktions-Gemisch abgetrennt. Ganz besonderes Interesse muß aber nun die Feststellung beanspruchen, daß die Sulfensäure (II) tatsächlich Schwefelwasserstoff abspaltet und in Phenyl-glyoxylsäure übergeht: $C_6H_5 \cdot CH(COOH) \cdot S \cdot OH \rightarrow C_6H_5 \cdot CO \cdot COOH + H_2S$. Die Keto-säure entsteht in etwa der erforderlichen Menge (45.5 % d. Th.) und ist in Substanz abtrennbar; sie wurde als Phenyl-hydrazon und 2,4-Dinitrophenyl-hydrazon identifiziert.

Damit ist zum ersten Mal der Mechanismus der alkalischen Spaltung an einem derartigen Disulfid vollkommen erkannt. Auf Grund unserer bisherigen Ergebnisse zögern wir jetzt nicht mehr, die hydrolytische Aufspaltung der Disulfid-Bindung durch Alkalien als den allgemeinen Gesichtspunkt generell anzunehmen. Hierbei ist es naturgemäß klar, daß, wie wir früher schon betonten, konstitutive Einflüsse eine wesentliche Rolle spielen, insbesondere auch hinsichtlich der Geschwindigkeit der vorliegenden Hydrolyse.

Zur Verbreiterung des experimentellen Materials können vermutlich wesentliche Spaltungsversuche mit beitragen, die wir zur Zeit unter Zusatz von *p*-Hydrazino-benzoësäure als Abfangmittel für Umwandlungsprodukte der instabilen Sulfensäuren durchzuführen. So gelingt z. B. bei der alkalischen Spaltung von Dithio-dilactylsäure der Nachweis der von uns vermuteten Brenztraubensäure⁹⁾. Hierüber soll später gemeinsam mit Versuchen an Cystin und Glutathion berichtet werden.

Der Chemismus der alkalischen Spaltung bietet die Erklärung des Abbaues von Diphenyl-dithio-diglykolsäure in alkalischer Lösung mit Sauerstoff. Dieser Abbau, angezeigt durch einen lebhaften und hohen Sauerstoff-Verbrauch, liefert ebenfalls Phenyl-glyoxylsäure. Die Keto-säure ist aber kein Oxydationsprodukt. Der Sauerstoff-Verbrauch geht zum größten Teil auf eine anorganische Oxydation, die Oxydation von Natriumsulfid, vornehmlich zu Thiosulfat, zurück. Neben der Phenyl-glyoxylsäure entsteht in reichlicher Menge noch Benzoësäure, über deren Bildungs-Mechanismus weitere Versuche nötig sind: Aus der Keto-säure wird sie aber durch Weiteroxydation nicht gebildet.

Für die Mitarbeit von Hrn. Berninger standen Mittel der wertschaffenden Arbeitslosen-Fürsorge zur Verfügung, während die Beteiligung von Hrn. Harren durch ein I.-G.-Stipendium ermöglicht wurde. Wir möchten für diese Unterstützung unserer Untersuchungen auch hier unseren Dank aussprechen.

Beschreibung der Versuche.

Phenyl-brom-essigsäure: Erhalten durch Bromierung von Phenyl-essigsäure nach Hell-Volhard-Zelinsky. Reinigung durch Destillation im Hochvakuum; Sdp.₀₋₅ 130—135°. Umkrystallisation aus Benzin (Sdp. 70—80°). Schmp. 81°.

⁸⁾ Beide Isomere verhalten sich qualitativ in gleicher Weise.

⁹⁾ A. 567, 111 [1933], u. zw. S. 118.

Phenyl-thioglykolsäure, $C_6H_5\cdot CH(SH)\cdot COOH$: Aus Phenyl-brom-essigsäure mit Kaliumsulphydrat nach P. A. Levene, T. Mori u. L. A. Mikeska¹⁰⁾. Sdp._{0.5} 147°, Destillat erstarrt. Schmp. des Rohprodukts 54—59°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Petroläther. Aus Benzin (Sdp. 60—70°) kann umgelöst werden. Schmp. dann 60.5°. 53.8 mg Sbst. verbrauch. 3.07 ccm 0.1-n. Jod; ber. 3.20 ccm.

Hydrolytische Abspaltung von Brom (Chlor) aus Phenyl-brom(chlor)-essigsäure: a) 10 g Phenyl-brom-essigsäure neutralisiert man mit Soda und versetzt mit einer heißen Lösung von 0.74 g Schwefel in 5.6 g Natriumsulfid (stets als $Na_2S \cdot 9H_2O$ benutzt). 4 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmen. Beim Ansäuern erfolgt starke S-Ausscheidung und H_2S -Entwicklung. Der ätherische Auszug liefert eine schwach gelbliche Krystallmasse, die 2-mal aus Benzol umgelöst wird. Ausbeute: 2.5 g. Schmp. 117—118°. Misch-Schmp. mit Mandelsäure 118—119°. b) 20 g Phenyl-brom-essigsäure mit Soda neutralisieren und mit 18 g Kaliumxanthogenat versetzen. Starkes Erwärmen tritt auf. Die Aufarbeitung wird nach Biilmann¹¹⁾ vorgenommen. Erhalten werden 9 g Mandelsäure vom Schmp. 117.5° (aus Benzol). Misch-Schmp. 118—119°. c) 5 g Phenyl-chlor-essigsäure werden mit Na_2S_2 wie unter a) beschrieben umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhält 2.5 g Mandelsäure vom Schmp. 118.5°.

Diphenyl-dithio-diglykolsäure, $C_6H_5\cdot CH(COOH)\cdot S\cdot S\cdot CH(COOH)\cdot C_6H_5$: 60 g Phenyl-brom-essigsäure werden unter Vermeidung von Temperatur-Erhöhung mit Soda neutralisiert. Außerdem stellt man sich eine Lösung von Na_2S_2 durch Auflösen von 4.44 g S in 33.6 g Na_2S in der Wärme dar. Beide Lösungen in Eis kühlen und zusammengeben, wobei jede Temperatur-Erhöhung vermieden wird. Flüssigkeit ist hellgrün gefärbt. Nach nur 1—2-stündigem Stehen wird aufgearbeitet. Ansäuern mit verd. H_2SO_4 fällt eine weiße Masse aus, die in Äther aufgenommen wird. Der Auszug liefert ein Rohprodukt, das aus Eisessig + Wasser umgelöst wird. Ausbeute 29 g = 65% d. Th. Schmp. 205—207¹²⁾. Zur weiteren Reinigung tüchtig mit Benzol auskochen, was eine ev. vorhandene rötliche Beimengung entfernt. Nochmals 2-mal aus Eisessig umkristallisieren. Schmp. dann 218°. Dieses Disulfid krystallisiert in kleinen Nadeln und Blättchen.

42.7 mg Sbst. (in Hochvak. getr.): 89.7 mg CO_2 , 16.0 mg H_2O .

$C_{16}H_{14}O_4S_2$ (334.25). Ber. C 57.44, H 4.22. Gef. C 57.30, H 4.19.

Aus der Mutterlauge beim Umkristallisieren des Rohprodukts aus wäßrigem Eisessig ist eine noch etwas schmierige Substanz zu erhalten, die nach 2-maligem Umlösen aus Benzol unscharf bei 130° schmilzt. Erhalten 1.8 g. Davon 1.35 g aus 5 ccm Toluol umlösen. Erhalten 1.15 g, die unscharf bei 141° schmelzen (Sinterung schon bei 137°).

35.0 mg Sbst. verbrauch. 2.04 ccm 0.1-n. NaOH; ber. 2.09 ccm.

0.25 g dieses isomeren Disulfides werden aus 50 ccm Wasser umgelöst. Man erhält ziemlich große Krystalle in Form dünner, durchsichtiger Blättchen (0.22 g).

37.5 mg Sbst. (luft-trocken) verbrauch. 2.10 ccm 0.1-n. NaOH; ber. für $C_{16}H_{14}O_4S_2 + 1H_2O$ 2.13 ccm.

Reduktion von Diphenyl-dithio-diglykolsäure: 10 g Disulfid (Schmp. 218°) werden durch Behandlung mit 8 g Zn-Staub in schwefelsaurer

¹⁰⁾ Journ. biol. Chem. 75, 337 [1927].

¹¹⁾ vergl. A. 339, 351 [1905], 348, 123 [1906].

¹²⁾ Unreine Präparate schmelzen zu einer roten Flüssigkeit durch.

Lösung in der Hitze reduziert. Das gebildete, in der Hitze erstarrende Öl wird ausgeäthert und dann im Vakuum destilliert. Das bei 140—142° und 2 mm übergehende Destillat erstarrt sofort. Ausbeute an Phenyl-essigsäure 7 g = 86% d. Th. Umlösen aus Benzol gibt weiße Blättchen vom Schmp. 74—76° (5 g); Misch-Schmp. 76°.

Alkalische Spaltung von Diphenyl-dithio-diglykolsäure:
 a) 26 g Disulfid (Schmp. 218°) werden in einer Lösung von 12.8 g NaOH in 200 ccm Wasser auf dem Wasserbade 1 Stde. im H₂-Strom erwärmt. Lösung färbt sich gelb. Ansäuern mit verd. H₂SO₄ fällt unter H₂S-Entwicklung ein bräunliches Öl aus. Dabei keine S-Ausscheidung. Nach dem Wegkochen von H₂S ausäthern. Man erhält aus dem Auszug eine schwach rötliche, halbfeste Masse (25 g), die man in NaOH löst und in angesäuerte n-Jod-Lösung einlaufen lässt (Jodverbrauch vorher durch Titration ermittelt). Hierbei fällt eine rötlich gefärbte, zumeist nicht ganz feste Substanz aus (20 g). Die rote Farbe verschwindet beim Auskochen mit Benzol. Zurückbleibt eine schneeweisse Verbindung mit dem Schmp. 214—216°. Etwa die Hälfte des Rohprodukts geht dabei in Lösung. Nochmalige Umkrystallisation aus Eisessig gibt Krystallnadeln vom Schmp. 218°. Ausbeute 5 g. Die Krystalle verwittern im Hochvakuum über P₂O₅ in keiner Weise. Misch-Schmp. mit Disulfid 217°.

40.5 mg Sbst.: 85.4 mg CO₂, 15.8 mg H₂O.

C₁₆H₁₄O₄S₂ (334.2). Ber. C 57.44, H 4.22. Gef. C 57.51, H 4.37.

Aus dem benzolischen Auszug erhält man 2.85 g einer schwach rötlichen Substanz, die aus 25 ccm Toluol umkrystallisiert werden. Es fallen 2.4 g einer weißen Verbindung an mit dem Schmp. zwischen 135° und 143°. Noch 3-mal aus Toluol umlösen. Schmp. 140—143° (unscharf). Auch dieses Disulfid ist durch Erwärmen in alkalischer Lösung spaltbar. Beim Ansäuern entweicht H₂S, und die Lösung verbraucht auch nach dem Wegkochen von H₂S reichliche Mengen Jod.

34.3 mg Sbst.: 72.2 mg CO₂, 13.0 mg H₂O.

C₁₆H₁₄O₄S₂ (334.2). Ber. C 57.44, H 4.22. Gef. C 57.41, H 4.24.

0.5 g dieses isomeren Disulfids werden aus 100 ccm Wasser umgelöst. Man erhält feine, glasklare Blättchen. Schmp. unscharf bei 115° (Schmelze wird nicht klar).

22.3 mg Sbst. verbrauch. 1.27 ccm 0.1-n. NaOH; ber. 1.27 ccm. — 0.2393 g Sbst. verlier. im Hochvak. über P₂O₅ bei 65° in 6 Stdn. 0.0112 g H₂O; ber. 0.0122 g. — 28.0 mg Sbst. (luft-trocken): 56.2 mg CO₂, 11.2 mg H₂O.

C₁₆H₁₄O₄S₂ + 1 H₂O (352.27). Ber. C 54.50, H 4.58. Gef. C 54.74, H 4.48.

Die nach Abfiltration der Disulfide erhaltenen wässrige Lösung wird ausgeäthert. Der Auszug liefert 4 g eines bräunlichen Öles, das langsam fest wird. In benzolischer Lösung erhält man mit konz. H₂SO₄ die für Phenyl-glyoxylsäure typische Farbreaktion. Man kocht in salzsaurer Lösung mit Phenyl-hydrazin auf. Das Hydrazon fällt sofort in dichten gelben Flocken aus¹³⁾. 2-mal aus Eisessig umlösen (gelbe Nadeln). Schmp. 163° (unt. Zers.). Misch-Schmp. mit Phenyl-glyoxylsäure-Phenyl-hydrazon 163—163.5°.

40.9 mg Sbst.: 105.1 mg CO₂, 19.0 mg H₂O.

C₁₄H₁₂O₂N₂ (240.1). Ber. C 69.97, H 5.04. Gef. C 70.08, H 5.19.

¹³⁾ Über quantitative Fällung vergl. B. B. Corson, N. E. Sanborn, P. R. van Ess, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 1623 [1930].

b) 3.34 g ($= \frac{1}{100}$ Mol) Diphenyl-dithio-diglykolsäure (Schmp. 218°) mit 3.2 g NaOH in 100 ccm Wasser wie unter a) zersetzen. Nach dem Erkalten 5 ccm der Lösung in überschüssige, angesäuerte Jod-Lösung einlaufen lassen und mit Thiosulfat zurücktitrieren. Für die Gesamtlösung erhält man so einen Verbrauch an 0.1-n. Jod von 322 ccm (SH-Verbindung + H₂S). Nach dem Ansäuern und Wegkochen von H₂S ergibt die direkte jodometrische Titration den Gehalt an Phenyl-thioglykolsäure. 109.6 ccm 0.1-n. Jod entsprechen 1.84 g = 54.8% d. Th. an SH-Verbindung. Der Rest der Reaktionslösung (60 ccm) wird mit HCl angesäuert und nach Entfernung von H₂S mit etwa 60 ccm 0.1-n. Jod oxydiert. 1.1 g = 55% d. Th. an Disulfid fallen aus. Durch Auskochen mit 50 ccm Benzol kann dieses Isomeren-Gemisch in 0.65 g des höher schmelzenden und in 0.27 g des niedrig schmelzenden Isomeren aufgeteilt werden. Mutterlauge mit einer Lösung von 1.4 g 2,4-Dinitrophenyl-hydrazin in 20 ccm verd. HCl durchkochen. Sofort entsteht das sehr schwer lösliche Phenyl-glyoxylsäure-2,4-Dinitrophenyl-hydrazon in orange gefärbten Flocken (1.8 g = 45.5% d. Th.). Aus Essigsäure orange Blättchen. Schmp. 194°.

Oxydation von Diphenyl-dithio-diglykolsäure in alkalischer Lösung mit Sauerstoff: 6.68 g ($= \frac{1}{50}$ Mol) Disulfid (Schmp. 218°), suspendiert in 40 ccm Wasser, versetzt man kalt mit einer Lösung von 6.4 g NaOH in 150 ccm Wasser, fügt 10 ccm 0.01-m. CuCl₂ zu und schüttelt in reinem O₂ bei 37.0° im Thermostaten. Anfangs sehr lebhafte O₂-Aufnahme. Nach 7 Stdn. wird abgebrochen. Rund 1100 ccm O₂ sind absorbiert. Nach mehrstündigem Stehen filtriert man von einem geringen schwarzbraunen Niederschlag ab (vermutlich CuS). Die schwach gelb gefärbte Lösung wird mit HCl angesäuert. S-Ausscheidung und starke SO₂-Entwicklung. Nun 10 Min. durchkochen, filtrieren und mit CS₂ extrahieren. Die salzaure Lösung wird mit 6 g Phenyl-hydrazin aufgekocht. Ein dichter gelber Niederschlag des Phenyl-glyoxylsäure-Phenyl-hydrazons fällt aus. Ausbeute 2.5 g = 26% d. Th. Schmp. 163° (aus Essigsäure).

C₁₄H₁₂O₂N₂ (240.1). Ber. C 69.97, H 5.04, N 11.67. Gef. C 70.14, H 5.05, N 11.91.

Aus dem Schwefelkohlenstoff-Auszug krystallisieren beim Einengen 2.4 g Benzoësäure = 49% d. Th. in schneeweissen Blättchen. Nochmals aus Wasser umlösen. Schmp. 122°. Misch-Schmp. 121.5°.

48.8 mg Sbst. verbrauch. 3.974 ccm 0.1-n. NaOH; ber. 3.998 ccm.

C₇H₆O₂ (122.05). Ber. C 68.82, H 4.96. Gef. C 68.65, H 4.69.

Beständigkeit von Phenyl-glyoxylsäure gegen O₂: 1.5 g Ketosäure in 100 ccm wässriger Lösung, enthaltend 40 ccm n-NaOH und 2 ccm 0.01-m. CuCl₂ 8 Stdn. bei 37° schütteln. Keine O₂-Aufnahme. 92% des Substrates sind als Phenyl-hydrazon wieder zurückzuerhalten.