

unter Zusatz von etwas Wasser gelöst, filtrirt, das Filtrat zum Sieden erhitzt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Beim Erkalten krystallisirte die Farbstoff-Säure in schönen, ziegelrothen, langen Nadeln aus. Zur Analyse wurden dieselben noch einmal aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die lufttrocknen Krystalle nahmen beim Erhitzen auf 120—125° unter Wasserverlust eine schwarze, metallisch glänzende Färbung an, welche jedoch bei längerem Liegen des Körpers an der Luft wieder in ziegelroth überging.

0.9369 g Sbst. (lufttrocken) verloren bei 100—125°: 0.1687 g H₂O.

C₁₈H₁₅N₃SO₆ + 5 H₂O. Ber. H₂O 18.33. Gef. H₂O 18.01.

0.2386 g Sbst. (wasserfrei): 0.1345 g BaSO₄.

C₁₈H₁₅N₃SO₆. Ber. S 7.98. Gef. S 7.75.

Die Verbindung ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, fast unlöslich in kaltem Wasser. Mit wenig Alkohol übergossen, zerfallen die rothen Krystallnadeln zu einem gelbrothen Pulver, wobei wahrscheinlich ein Theil des Krystallwassers vom Alkohol aufgenommen wird. Beim Hinzufügen von mehr Alkohol geht der Farbstoff leicht in Lösung, lässt sich jedoch durch Verdünnen mit Wasser wieder abscheiden. Eine Ausfärbung auf Wolle ergab ein gelbstichiges Orange.

619. E. Erlenmeyer jun.: Ueber das α -Hydroxyphenylbutyrolacton und seine Ueberführung in Benzoylpropionsäure.

Eingeg. am 17. October 1902; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. C. Neuberg.)

Im Anschluss an meine Untersuchungen¹⁾ über α -Oxo- und α -Hydroxy-Lactone habe ich die nach der Methode von Claisen so leicht zu erhaltende Benzoylbrenztraubensäure, C₆H₅.CO.CH₂.CO.COOH, in den Kreis der Untersuchung gezogen. Es stand zu erwarten, dass man dieselbe durch Reduction in die α,γ -Dihydroxy- γ -phenylbuttersäure, C₆H₅.CH(OH).CH₂.CH(OH).COOH, resp. in das zugehörige α -Hydroxyphenylbutyrolacton verwandeln können müsse.

Dies Lacton sollte sich nun analog wie die früher in Gemeinschaft mit Lux²⁾ untersuchten α -Hydroxydiphenylbutyrolactone in die zugehörige γ -Ketonsäure überführen lassen.

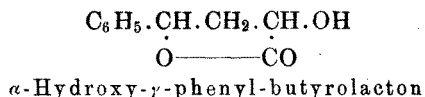
In dem vorliegenden Falle war die Entstehung der bereits mehrfach untersuchten Benzoylpropionsäure zu erwarten.

¹⁾ Diese Berichte 27, 2222 [1894]; 31, 2218 [1898]; 32, 1450 [1899]; 34, 817 [1901]; 35, 1935 [1902].

²⁾ Diese Berichte 31, 2218 [1898].

In Gemeinschaft mit Hrn. Giloy habe ich die Benzoylbrenztraubensäure mit Natriumamalgam reducirt. Da die Benzoylbrenztraubensäure mit Eisenchlorid eine Rothfärbung giebt, so lässt sich mit Hülfe dieser Farbenreaction das Ende der Reduction leicht erkennen. Wenn die Reduction beendet ist, erhält man auf Zusatz von Salzsäure keine Ausscheidung mehr.

Nach dem Abgiessen von Quecksilber wird die angesäuerte Lösung mit Aether erschöpft. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt ein Oel, welches aber sehr rasch erstarrt. Die abgeschiedene Krystallmasse wird am besten aus Chloroform und Lignoïn umkrystallisirt. Die so erhaltenen farblosen Krystalle schmolzen bei 125° und gaben bei der Analyse genau auf die Formel $C_{10}H_{10}O_3$ stimmende Zahlen. Da der Körper vollkommen neutral reagirt, so kann ihm entsprechend seiner Entstehung nur die Formel



zukommen.

Auffallend ist die Leichtigkeit, mit welcher dieses Lacton durch nur 2-stündiges Kochen mit verdünnter Salzsäure in β -Benzoylpropionsäure, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, übergeht. Nach dem Erkalten ist die Lösung erfüllt mit prachtvollen Krystallen, welche in ihrem Aussehen vollständig mit denen der Benzoylpropionsäure übereinstimmen.

Ihre wässrige Lösung reagirt sauer. Die Krystalle lösen sich unter Kohlensäureentwicklung in Soda. Die aus Wasser krystallisirte Säure schmilzt genau bei 116°. Eine Mischprobe mit reiner Benzoylpropionsäure, aus Benzol und Bernsteinsäureanhydrid dargestellt, schmilzt ebenfalls bei 116°.

Die Analyse stimmte auf die Formel $C_{10}H_{10}O_3$, und endlich wurde noch das Baryumsalz dargestellt und analysirt. Es enthielt kein Wasser und gab die für $(C_{10}H_9O_3)_2Ba$ verlangten Zahlen. Ob das α -Hydroxy- γ -phenylbutyrrolacton als Zwischenproduct bei dem Uebergang von Phenyl- α -oxyisocrotonsäure in Benzoylpropionsäure angesehen werden muss, bleibt zweifelhaft, da es Fittig und Ginsberg¹⁾ nicht gelungen ist, dasselbe abzuscheiden.

Nach meinen bisherigen Erfahrungen in Bezug auf diese interessanten Umlagerungen, halte ich es für sehr wohl möglich, dass sich dieses Lacton bei der genannten Umwandlung der Phenyl- α -isocrotonsäure in Benzoylpropionsäure nicht bildet.

¹⁾ Ann. d. Chem. 299, 1 [1898].

Ebenso wie die anderen, von mir untersuchten α -Ketonsäuren erhält man auch aus der Benzoylbrenztraubensäure mit Aldehyden schön krystallisierende Oxolactone, deren Bearbeitung wir bereits in Angriff genommen haben.

In Gemeinschaft mit anderen Mitarbeitern habe ich auch den Acetylbrenztraubensäureester und den Cinnamoylbrenztraubensäureester, sowie die daraus entstehenden Oxolactone in den Kreis der Untersuchung gezogen.

Ausführliche Abhandlungen erfolgen an anderem Orte.

Strassburg i. E. Chem. Institut von Erlenmeyer und Kreutz.

620. E. Erlenmeyer jun.: Ueber eine neue Synthese des Serins.

(Eingeg. am 17. Octbr. 1902; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. C. Neuberg.)

Nachdem es mir früher gelungen war¹⁾, durch Condensation von Benzaldehyd und Glykocoll die beiden stereoisomeren Phenylserine darzustellen, war es für mich von grösserem Interesse, durch Condensation von Formaldehyd mit dem Glykocoll eine Synthese des Serins zu bewerkstelligen.

Wenn man Formaldehyd und Glykocoll mit Barythydrat condensirt, erhält man ein Baryumsalz, aus welchem man sowohl Formaldehyd als Glykocoll abscheiden kann, welches aber eine andere Zusammensetzung besitzt als das durch Condensation von Benzaldehyd und Glykocoll entstehende Natriumsalz. Bisher ist es nicht mit Sicherheit gelungen, aus diesem Salze, auf welches später eingegangen werden soll, Serin abzuscheiden.

Es lag mir nun daran, zunächst das Serin einmal näher kennen zu lernen, da die Angaben über diesen Körper sehr spärlich sind.

An einer kleinen Menge natürlichen Serins machte ich die Beobachtung, dass sich dasselbe in mancher Beziehung dem Glykocoll sehr ähnlich verhält. So gaben beide Aminosäuren mit Eisenchlorid eine Rothfärbung und schmeckten beide süss. Der Zersetzungspunkt des Serins ist fast genau übereinstimmend mit dem des Glykocolls, und auch in der Krystallform zeigen beide grosse Aehnlichkeit. Das Glykocoll wurde von Curtius, das Serin von Haushofer krystallographisch untersucht.

Während das Glykocoll leicht in grossen Krystallen zu erhalten ist, scheidet sich das Serin stets in kleinen Kryställchen ab.

¹⁾ Diese Berichte 25, 3445 [1892]; Ann. d. Chem. 284, 36 [1894]; ebenda 307, 70 [1899].