

- Aachener Bezirks-Verein deutscher Ingenieure. Bericht über die General-Versammlung vom 11. Juni 1879. (Von Hrn. Hasenclever.)
- Schröder, J. Ueber die Beschädigung der Vegetation durch saure Gase. Sep. Abdr. (Von Hrn. Hasenclever.)
- Bericht der Expertise angeordnet in Sachen Ludwig Darteville von Hantmont gegen die Gesellschaft für Bergbau und Hüttenbetrieb der Sambre et Meuse. (Von demselben.)
- Cech, C. O. Untersuchung des wilden kroatischen Hopfens. St. Petersburg 1880. (V.)
- Die chemische Technologie auf der internationalen Ausstellung wissenschaftlicher Apparate in London. Berlin 1877. Sep. Abdr. (V.)
- Czyrniański, Emil. O Ruchu chemicznym wyprowadzonym bezpośrednio z faktów dokładnie znanych. Kraków 1880. (V.)
- Staats, Georg. Beitrag zur Kenntniss des Ortho- und Paratolylsenföles, sowie der Ortho- und Paratolylsulfoharnstoffe und einiger Orthotoluidinderivate. Inaug.-Diss. Berlin 1880. (V.)

Im Anschluss an die Mittheilung der Titel der eingelaufenen Schriften bemerkt der Vorsitzende, dass er Gelegenheit nehme, auf eine Neuerung in der Veröffentlichung der Abhandlungen der Wiener Akademie der Wissenschaften hinzuweisen. Seit Anfang dieses Jahres würden die der Akademie eingereichten chemischen Arbeiten gesondert abgedruckt und unter dem Titel: Monatsschrift für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften, in den Handel gebracht, durch welche Neuerung die in Oesterreich erscheinenden Arbeiten den Fachgenossen nunmehr viel leichter zugänglich seien.

Der Schriftführer:  
A. Pinner.

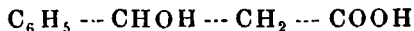
Der Vorsitzende:  
A. W. Hofmann.

## Mittheilungen.

### 80. Emil Erlenmeyer: Ueber Phenylmilchsäuren.

[Vorgetragen in der Sitzung der k. bayr. Akad. der Wiss. vom 3. Jan. 1880.]  
(Eingegangen am 16. Febr. 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit <sup>1)</sup> habe ich die Ansicht ausgesprochen, dass der Glaser'schen Phenylmilchsäure die Constitution



zukomme, dass sie also nicht Phenyl- $\alpha$ -, sondern Phenyl- $\beta$ -hydroxypropionsäure sei. Gleichzeitig versprach ich, die  $\alpha$ -Säure aus Phenyläthylaldehyd und Blausäure mit Salzsäure darzustellen. Es ist mir nun in der That gelungen, diese Säure in der angegebenen Weise zu gewinnen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1607.

Der Schmelzpunkt der aus Wasser krystallisirten Säure liegt bei 97 bis 98°, also etwa 4 bis 5° höher als der der Glaser'schen Säure. In Wasser ist sie schwerer löslich als die letztgenannte; ebenso verhält es sich mit der Löslichkeit der Zinksalze der beiden Säuren.

Da man nun immerhin noch sagen konnte, die von mir dargestellte Säure unterscheide sich von der Glaser'schen nur in der Weise, wie die Gährungsmilchsäure von der Fleischmilchsäure, so habe ich die beiden Phenylmilchsäuren neben einander mit verdünnter Schwefelsäure in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. Bei der Temperatur des siedenden Wasserbades wurde die Glaser'sche Säure schon nach kurzer Zeit zersetzt, während meine Säure auch nach tagelangem Erhitzen im Wasserbade keinerlei Veränderung zeigte.

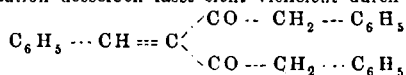
Die Zersetzungsprodukte der Glaser'schen Säure bestanden der Hauptsache nach aus Zimmtsäure, einer geringen Menge Styrol, etwas der Styrolzimmtsäure von Fittig und Erdmann<sup>1)</sup> und entsprechend diesen beiden letzteren Substanzen etwas Kohlensäure. Meine Säure fing erst bei 130° an zersetzt zu werden, und zwar wurde sie, wie ich erwartet hatte, in Phenyläthylaldehyd und Ameisensäure gespalten. Erhitzt man sie mit verdünnter Schwefelsäure auf 200°, so bildet sich Kohlenoxyd, Schwefligsäure und ein Condensationsprodukt des Phenyläthylaldehyds von der Zusammensetzung C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub><sup>2)</sup>, das in seideglänzenden Blättchen krystallisirt und bei etwa 102° schmilzt.

Wäre die Glaser'sche Säure von der meinigen nur wie Fleischmilchsäure von Gährungsmilchsäure verschieden, so hätte sie wie die meinige als Zersetzungsprodukte Phenyläthylaldehyd und Ameisensäure liefern müssen. Da sie aber mit gleicher Leichtigkeit wie die Aethylenmilchsäure (Hydracrylsäure) Wasserbestandtheile abgibt und in Phenylacrylsäure (Zimmtsäure) übergeht, so bleibt kein Zweifel mehr, dass sie so constituirt ist, wie ich es angenommen habe, dass sie Phenyl-β-hydroxypropionsäure ist, welche zu der von mir dargestellten Säure in derselben Beziehung steht wie die Hydracrylsäure zu der Gährungsmilchsäure.

Wenn sich nun in der Glaser'schen Phenylmilchsäure das Hydroxyl in der β-Stellung befindet, so muss nach den Beobachtungen von Glaser einerseits und von Fittig andererseits in den Halogenwasserstoffadditionsprodukten der Zimmtsäure das Halogenatom ebenfalls die β-Stellung einnehmen<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1739.

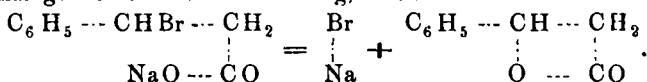
<sup>2)</sup> Die Constitution desselben lässt sich vielleicht durch die Formel:



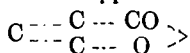
ausdrücken.

<sup>3)</sup> Ich halte es für sehr wahrscheinlich, dass alle Halogenwasserstoffadditionsprodukte von sog. ungesättigten Säuren, welche der Zimmtsäure resp. der Acrylsäure

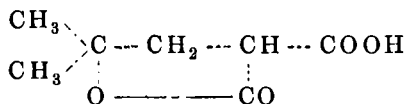
Es lässt sich dann auch, wie Fittig selbst zugiebt, die Bildung des Styrols aus Phenylhalogenpropionsäure beim Behandeln mit kohlen-saurem Natron leichter verstehen, als wenn man mit Glaser, Fittig, Anschütz und Anderen das Halogen in der  $\alpha$ -Stellung annimmt. Das anfangs entstehende Natriumsalz der Phenyl- $\beta$ -halogenpropionsäure erleidet durch die grosse Verwandtschaft des Natriums zum Halogen eine innere Zersetzung, z. B.:



Das so gebildete innere Esteranhydrid, oder mit Fittig zu reden Lacton, ist aber nicht existenzfähig, es spaltet sich sofort in Styrol ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH=CH}_2$ ) und Kohlensäure, wie leicht zu sehen ist. Es scheint mir, dass solche inneren Anhydride überhaupt erst dann existenzfähig sind, wenn sie mindestens die Gruppe



enthalten, welche bekanntlich auch in den Anhydriden der Bernsteinsäure und deren kohlenstoffreicheren Analogon, in dem Phtalsäureanhydrid, den Phtaleinen etc. vorhanden ist. Ich glaube deshalb auch nicht, dass die Terebinsäure so constituirt ist, wie es Fittig annimmt, sondern so:



und ich denke mir alle derartigen Anhydride, wenn sie keinen doppeltgebundenen Kohlenstoff enthalten, in analoger Weise construirt.

### 81. Emil Erlenmeyer: Ueber Phenylbrommilchsäure.

(Eingegangen am 16. Febr. 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In seinen Mittheilungen über einige Derivate der Zimmtsäure giebt Glaser <sup>1)</sup> an, dass sich beim Behandeln von Phenylbrommilchsäure mit weingeistigem Kali das Kaliumsalz einer Säure bilde, welche die Bestandtheile der Zimmtsäure + 1 Atom Sauerstoff enthält; erennt sie Phenyloxyacrylsäure. Als er dieselbe mit verdünnter Schwefelsäure aus dem Kalisalz freimachte und die Flüssigkeit der Destillation unterwarf, ging ein Oel über, das die Bestandtheile von Styrol

ähnlich constituirt sind, das Halogenatom in der  $\beta$ -Stellung enthalten. So ist auch, wie aus Versuchen hervorgeht, die Hr. Marx auf meine Veranlassung angestellt hat, das Jodwasserstoffadditionsprodukt der Crotonsäure nicht, wie Hemilian angiebt,  $\alpha$ -, sondern  $\beta$ -Jodbuttersäure.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 147, 98.