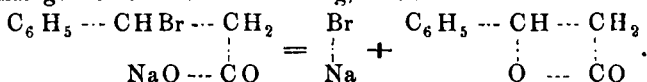
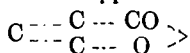


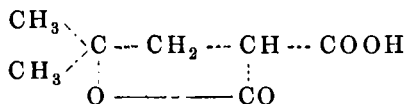
Es lässt sich dann auch, wie Fittig selbst zugiebt, die Bildung des Styrols aus Phenylhalogenpropionsäure beim Behandeln mit kohlenurem Natron leichter verstehen, als wenn man mit Glaser, Fittig, Anschütz und Anderen das Halogen in der α -Stellung annimmt. Das anfangs entstehende Natriumsalz der Phenyl- β -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 ¹⁾ 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 β -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, α -, sondern β -Jodbuttersäure.

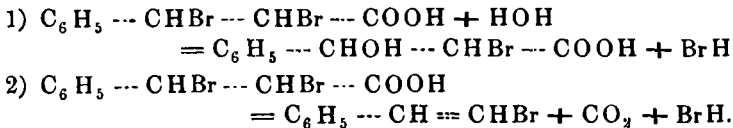
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 147, 98.

+ 1 Atom Sauerstoff enthält. Glaser nennt es Oxystyrol und giebt noch an, dass es sich mit saurem schwefligsauren Natron verbinde.

Ich war nun vor Kurzem durch theoretische Betrachtungen über meine ¹⁾ im Jahre 1864 an der Phenylbrompropionsäure und der Phenylbrommilchsäure gemachten Beobachtungen, die ich gleich näher angeben werde, und durch Vergleichung derselben mit den Beobachtungen von Glaser zu der Vermuthung geführt worden, dass 1) die Phenylbrompropionsäure Glaser's eine wahre Oxysäure sei, die zur Phenylbrompropionsäure in derselben Beziehung stehe wie das Aethenoxyd zu dem Aethenbromür, dass aber 2) das aus der Phenylbrompropionsäure unter gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure entstehende Oxystyrol Phenyläthylaldehyd sein müsse.

Als ich mit der experimentellen Prüfung dieser Vermuthungen beschäftigt war, theilte mir zwar mein Freund Baeyer mit, dass er das Oxystyrol bereits als Phenyläthylaldehyd erkannt habe, ich liess mich dadurch aber von der Fortsetzung meiner Untersuchungen über die substituirtten Phenylpropionsäuren nicht abhalten.

Was nun meine früheren Beobachtungen betrifft, so hatte ich (l. c.) gefunden, dass beim Behandeln der Phenylbrompropionsäure mit siedendem Wasser zwei Prozesse neben einander herlaufen:



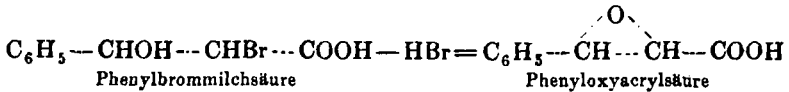
Der erste von diesen Processen bedarf keiner besonderen Erklärung.

Den Verlauf des zweiten dachte ich mir so: Der Wasserstoff des Carboxyls vereinigt sich mit dem Brom des dem Phenyl benachbarten Radicals CHBr, das dadurch freigewordene Aequivalent Sauerstoff des Carboxyls vereinigt sich mit dem entbromten CH zu einem inneren Anhydrid, das aber nicht beständig ist und in Kohlensäure und Bromstyrol zerfällt.

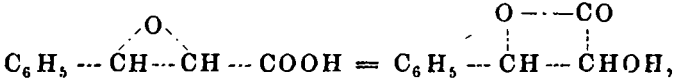
Beim Kochen der durch den ersten Process entstandenen Phenylbrommilchsäure mit Wasser hatte ich (l. c. 554 u. 555) die Bildung von Bromwasserstoff und das Auftreten eines aromatischen Geruchs beobachtet, der dem des Bromstyrols sehr ähnlich war. Als ich nun kürzlich den Phenyläthylaldehyd nach Radziszewski ²⁾ dargestellt und mich überzeugt hatte, dass der Geruch dieses Aldehyds sehr an den des Bromstyrols erinnert, war ich gar nicht mehr im Zweifel, dass derselbe aus der Phenylbrommilchsäure beim Kochen mit Wasser in folgender Weise entstehen müsse:

¹⁾ Zeitschr. f. Chem. 1864, 546.

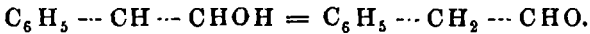
²⁾ Diese Berichte IX, 373.



Diese letztere bilde dann in analoger Weise wie die Phenyl dibrompropionsäure zunächst ein unbeständiges Lacton:



das sich in Kohlensäure und Hydroxystyrol resp. Phenylvinylalkohol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH=CHOH}$, spalte. Dieser werde aber dasselbe Verhalten wie der Vinylalkohol selbst (der sich nach Wislicenus¹⁾ sofort nach seinem Entstehen in Aethylaldehyd umsetzt) zeigen und Phenyläthylaldehyd bilden:



Die weitere Beobachtung (l. c. 555), dass die Flüssigkeit von der Behandlung der Phenylbrommilchsäure mit Wasser und Natriumamalgam, nachdem dieselbe mit Salpetersäure übersättigt und das Brom daraus mit Silbernitrat gefällt war, beim Sättigen mit kohlensaurem Natron eine beträchtliche Abscheidung von metallischem Silber mit Silberspiegel lieferte, erklärte ich mir so: In dem anfangs entstandenen phenylbrommilchsäuren Natrium wird nicht nur Brom durch Wasserstoff substituirt, sondern einem Theil seiner Moleküle wird Bromwasserstoff entzogen und zwar entweder durch andere Natriumsalzmoleküle, oder durch Natriumhydroxyd, und es entsteht so Phenyloxyacrylsäures Natron. Aus diesem wird dann durch Salpetersäure die Phenyloxyacrylsäure frei gemacht, die dann, wie oben angenommen, in Kohlensäure und Phenyläthylaldehyd übergeht. Diese letztere wird dann in der mit Soda neutralisirten Lösung unter Abscheidung von metallischem Silber oxydirt.

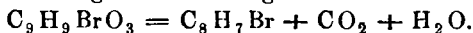
Von diesen Beobachtungen hat Glaser nur die erste, welche die Zersetzung der Phenyl dibrompropionsäure mit siedendem Wasser betrifft, bestätigt. Bezüglich der Phenylbrommilchsäure giebt er an, dass sie sich beim Erhitzen mit Wasser gradeauf zerlege in Kohlensäure, Wasser und Bromstyrol, und beim Behandeln derselben mit Natriumamalgam und Wasser beobachtete er nur die Bildung von Phenylmilchsäure, die höchstens von harzartigen Produkten begleitet war.

Um über den Grund der Verschiedenheit unserer Beobachtungen in's Klare zu kommen und zu prüfen, ob die oben gegebenen Erklärungen der von mir beobachteten Erscheinungen als wahrscheinlich angenommen werden können, wiederholte ich zunächst meine früheren Versuche über das Verhalten der Phenylbrommilchsäure.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 192, 119.

Beim Erhitzen derselben mit Wasser beobachtete ich wie früher die Bildung von Bromwasserstoff und überzeugte mich, dass der aromatische, bromstyrolähnliche Geruch einem ölförmigen Körper zukommt, der nichts anderes ist als Phenyläthylaldehyd. Es dünkte mir deshalb wahrscheinlich, dass auch schon bei der Zersetzung der Phenylbrompropionsäure durch siedendes Wasser aus einer gewissen Menge der entstandenen Phenylbrommilchsäure Aldehyd gebildet würde. Und in der That fand sich, dass die mit dem Bromstyrol übergegangene, wässrige Flüssigkeit nicht unbedeutende Mengen von Phenyläthylaldehyd in Lösung enthält.

Beim Durchlesen der Angaben, welche Glaser ¹⁾ über die Bildung des Bromstyrols aus der Phenylbrommilchsäure gemacht hat, ist leicht zu erkennen, dass er durch die Bildung von Kohlensäure neben einem schweren Oel, das den Geruch des Bromtyrols besass, veranlasst wurde, die Zersetzung der Phenylbrommilchsäure beim Erhitzen mit Wasser durch folgende Gleichung auszudrücken:



Beim Behandeln einer grösseren Menge von Phenylbrommilchsäure mit Wasser und Natriumamalgam beobachtete ich zunächst dieselben Erscheinungen wie früher. Als ich dann einen Theil der vom Quecksilber abgegossenen, alkalischen Flüssigkeit nach dem Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure der Destillation unterwarf, ging in der That mit den Wasserdämpfen Phenyläthylaldehyd über. Der grössere Theil der alkalischen Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure neutralisirt und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, wie dies Glaser für die Darstellung der Phenylmilchsäure vorschreibt. Der Rückstand wurde mit Alkohol ausgekocht und ein Theil der aus der braun gefärbten Lösung erhaltenen Krystalle mit verdünnter Schwefelsäure destillirt. Auch hier ging reichlich Phenyläthylaldehyd über, der jedenfalls nur aus vorhandenem, phenyloxyacrylsauren Natron entstanden sein kann.

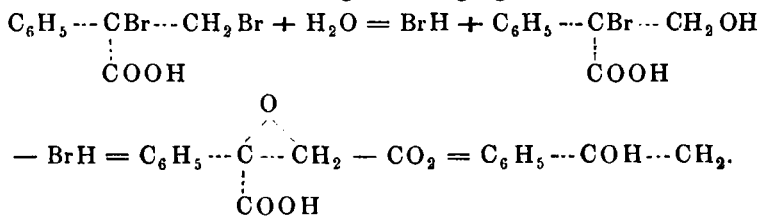
Da sich hier das phenyloxyacrylsaure Natron in wässriger Lösung gebildet hatte, so brachte ich krystallisirte Phenylbrommilchsäure mit überschüssiger Natriumcarbonatlösung (1 Th. krystallisirter Salz zu 5 Th. Wasser) zusammen. Es bildete sich eine krystallinische Masse, die nach den Trockensaugen mit kochendem Alkohol behandelt wurde. Es fand vollständige Lösung statt, und beim Erkalten krystallisirte phenyloxyacrylsaures Natron aus. Das wässrige Filtrat von der krystallinischen Masse lieferte beim Destilliren mit verdünnter Schwefelsäure reichlich Aldehyd. Wenn es sich darum handelt, möglichst rasch Phenyläthylaldehyd aus Phenylbrommilchsäure zu gewinnen, fand ich es am zweckmässigsten, 1 Molekulargewicht der Säure mit etwa

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 154, 169.

15 Theilen Wasser zu übergiessen, $\frac{1}{2}$ Molekulargewicht kohlensaures Natron hinzuzusetzen und zu destilliren.

Nach den bisher gemachten Erfahrungen weiss ich keine wahrscheinlichere Erklärung der besprochenen Vorgänge an die Stelle der oben gegebenen zu setzen.

Noch will ich bemerken, dass der Bildung des Acetophenons beim Erhitzen der Dibromhydratropasäure, welche Fittig und Wurster ¹⁾ beobachteten, wohl auch die Bildung einer Oxyssäure vorausgeht. Wahrscheinlich finden folgende Vorgänge statt:



Das ist der dem Glaser'schen α -Bromstyrol entsprechende Alkohol, der sich in $\text{C}_6\text{H}_5 \cdots \text{CO} \cdots \text{CH}_3$ umsetzt.

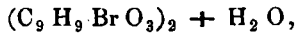
Es scheint mir, dass sich alle secundären Alkohole, in welchen die 2 Affinitäten des Radicals ^{II}CHOH durch 2 Affinitäten eines Kohlenstoffatoms (durch doppelte Bindung) gesättigt sind, im Momente ihres Entstehens in Aldehyde umlagern und dass ebenso alle tertiären Alkohole, in welchen 2 Affinitäten des Radicals ^{III}COH durch 2 Affinitäten eines Kohlenstoffatoms gesättigt sind (mit Ausnahme der Phenole) in Ketone übergehen. Mit dieser Annahme wäre die Bildung von Aldehyden aus Glycolen, von Acrolein aus Glycerin unter dem Einfluss wasserentziehender Substanzen oder hoher Temperaturen, ferner die Bildung von Aceton aus Brom- und aus Chlorpropylen beim Erhitzen mit Wasser und überhaupt alle Aldehyd- und Ketonbildung bei Reactionen, bei welchen man die Entstehung von secundären resp. tertiären Alkoholen von der gegebenen resp. Constitution erwarten sollte, leicht verständlich.

So bildet sich auch nach Versuchen, die ich von Hrn. Kinkelin ausführen liess, Aethylaldehyd statt Vinylalkohol, wenn man die durch Oxydation von Monochlorhydrin entstehende Monochlormilchsäure mit Wasser erhitzt.

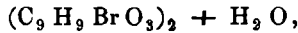
Zum Schluss sei noch erwähnt, dass nach zwei Versuchen, die ich von Hrn. Jutz anstellen liess, die aus Wasser erhaltenen Krystalle der Phenylbrommilchsäure nicht, wie Glaser ²⁾ angiebt:

1) Ann. Chem. Pharm. 195, 160.

2) Ann. Chem. Pharm. 147, 85.



sondern, wie ich ¹⁾ früher fand:



also entsprechend der aus Wasser krystallisirten Phenylchlormilchsäure ²⁾ zusammengesetzt sind.

82. Ch. Rudolph: Ueber Orthonitrobenzaldehyd und sein Verhalten bei der Behandlung mit nascirendem Wasserstoff.

[Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium zu Göttingen.]

(Eingegangen am 16. Febr. 1880, verlesen in der Sitzung v. Hrn. A. Pinner.)

Mit Arbeiten über die der Orthoreihe des zweifach substituirtten Benzols angehörenden Verbindungen beschäftigt, wurde der Wunsch in mir rege, das Produkt der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Orthonitrobenzaldehyd kennen zu lernen.

Zur Darstellung dieses Aldehyds bot sich mir als einfachster Weg die Nitrirung des Benzaldehyds dar. Dieselbe ist bereits von Bertagnini,³⁾ von Lippmann und Hawliczek,⁴⁾ und von Fittica⁵⁾ vorgenommen worden. Während der Erste sich mit der Untersuchung des Hauptproduktes, des Metanitrobenzaldehyds, begnügt hat, haben die an zweiter Stelle genannten Chemiker auch dem nur in geringer Menge auftretenden, öligen Körper ihre Aufmerksamkeit zugewandt. Sie behaupten, dass in ihm das Nitrobenzoyl, $C_6 H_5 CO NO_2$, vorliege.⁶⁾ Fittica endlich hat bei Anwendung seines eigenthümlichen Verfahrens der Nitrirung neben gewöhnlichem Nitrobenzaldehyd den Aldehyd seiner Nitrobenzoësäure vom Schmelzpunkte 127^0 gefunden.

Ich habe die Nitrirung des Benzaldehyds genau in der von Bertagnini angegebenen und von Lippmann und Hawliczek empfohlenen Weise wiederholt. Das gebildete Nitroprodukt habe ich der Destillation im Wasserdampfströme unterworfen und das zuerst übergehende Oel mit einer concentrirten, wässrigen Lösung von Mononatriumsulfit geschüttelt. Eine Probe von dem hierbei ungelöst gebliebenen Theile des Oels habe ich mit einer verdünnten Lösung von

¹⁾ Zeitschr. f. Chemie 1864, 554.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 147, 82.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 79, 259.

⁴⁾ Diese Berichte IX, 1463.

⁵⁾ Ebendasselbet X, 1630.

⁶⁾ Dass Lippmann und Hawliczek keine reine Verbindung, sondern ein Gemisch von Nitrobenzoyl und Orthonitrobenzaldehyd in Händen gehabt haben, ergibt sich sowohl aus der Arbeit von Fittica, als auch aus meiner Arbeit. Durch dieselben ist nachgewiesen, dass nicht alle Nitrobenzaldehyde Verbindungen mit Mononatriumsulfit einzugehen vermögen. Diese Nitroaldehyde mussten demnach bei der von Lippmann und Hawliczek befolgten Darstellungsmethode des Nitrobenzoyls bei diesem verbleiben.