

Nach Analogie der Nitrirung des Styrols, sowie der *p*-Nitrozimmtsäure¹⁾ glaube ich immerhin annehmen zu müssen, dass zunächst eine Phenylnitroisocrotonsäure:



entsteht und dann vielleicht das von negativen Gruppen umgebene Methylen eine weitere Veränderung durch salpetrige Säure oder Salpetersäure erleidet. — Auch von der Nitrirung des Esters der Phenylisocrotonsäure erwarte ich weitere Aufschlüsse.

Durch das Verhalten des Styrols, der *p*-Nitrozimmtsäure, sowie der Phenylisocrotonsäure gegen Salpetersäure, ist erwiesen, dass auch »ungesättigte« Kohlenstoffatome der Fettreihe in phenylirten Verbindungen durch direkte Nitrirung mit Nitroyl verbunden werden können und eröffnet sich somit der Forschung ein ganz neues Feld in einem Punkte, wo die Wissenschaft bereits zum Abschlusse gelangt zu sein schien.

Halle a./S., Universitätslaboratorium, 20. Februar 1884.

110. Hugo Erdmann: Zur Constitution der Phenylparaconsäure.

(Mitgetheilt in der Sitzung von Herrn E. Erdmann.)

Durch die Untersuchungen von Einhorn²⁾, Basler³⁾ und Anderen ist die Möglichkeit der Existenz von β -Lactonen erwiesen, welche sich wahrscheinlich nur durch die Leichtigkeit, mit der dieselben Kohlensäure abspalten, bisher der Wahrnehmung entzogen haben. Demzufolge bedürfen auch unsere Anschauungen über die Constitution der Lactonsäuren einer Revision, da bei diesen eine Anhydridbildung in β -Stellung um so weniger ausgeschlossen erscheint, als das elektro-negative Carboxyl von ähnlichem Einfluss sein könnte, wie das Nitroyl bei den Versuchen der genannten Forscher.

Die erste Frage, die hier zu beantworten wäre, ist folgende: »Welches Carboxyl tritt bei der Lactonbildung im Molekül einer zweibasischen Oxysäure, zu deren Hydroxyl ein Carboxyl in β -, das andere in γ -Beziehung steht, in Reaction?«⁴⁾

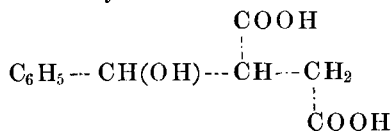
¹⁾ Friedländer und Mähly, diese Berichte XVI, 850.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2208.

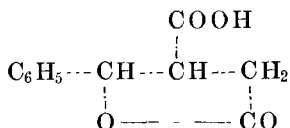
³⁾ Diese Berichte XVI, 3001.

⁴⁾ Vgl. Baeyer und Perkin, diese Berichte XVII, 63.

Diese Verhältnisse treffen bei der von Fittig und Jayne¹⁾ zuerst beschriebenen Phenylitamsäure

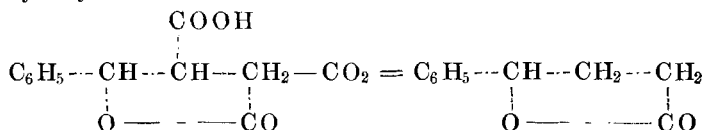


vollständig zu. Dieselbe geht bei Zerlegung ihrer Salze durch Mineralsäuren sofort in ihr Anhydrid, die um ein Molekül Wasser ärmere Phenylparaconsäure über, welcher die Entdecker die Constitution



zuschrieben. Indessen scheint in diesem Falle die obige Frage um so mehr der Erwägung werth, als das Verhalten der Phenylparaconsäure beim Erhitzen — ich erinnere daran, dass dieselbe schon bei 150° Kohlensäure abspaltet²⁾ und bei der Destillation als Hauptprodukte Phenylisocrotonsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{CH} = \text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{COOH}$, und α -Naphthol³⁾ liefert — sich ungezwungener aus der Constitution

$\begin{array}{c} \text{O} \text{---} \text{CO} \\ | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{COOH} \end{array}$ erklären würde, während die von Fittig und Jayne aufgestellte Formel bei Kohlensäureabspaltung Phenylbutyrolacton



erwarten lässt, welches zwar von Jayne bei Destillation der Säure erhalten worden ist, aber nur in ganz untergeordnetem Maasse entsteht.

Diese Erwägungen erhöhten mein Interesse für den Ester der Phenylparaconsäure, welcher von mir zum Zwecke der Naphtholsynthese dargestellt worden war. Das Verhalten desselben ergibt in der That einen bestimmten Anhaltspunkt für seine Constitution und spricht für die von Fittig und Jayne aufgestellte Formel.

Durch Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung von Phenylparaconsäure und Eintragen in Wasser erhält man ein farbloses Oel, welches nach Waschen mit Sodalösung der Destillation

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 216, 112.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 216, 113.

³⁾ Diese Berichte XVI, 43.

unterworfen wird. Zunächst destillirt eine kleine Menge Oel, welches chlorhaltig ist und nach Chlorwasserstoff riecht; dabei steigt das Thermometer rapid und weit über 360° geht die Hauptmenge der Flüssigkeit augenscheinlich ohne jede erhebliche Zersetzung über. Dieselbe bildet ein farbloses Oel von aromatischem Geruch und brennend gewürzigem, lebhaft an Phenylbutyrolacton erinnerndem Geschmack.

Gefunden		Berechnet für COOC ₂ H ₅
		$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdots \text{CH} \cdots \overset{\text{COOC}_2\text{H}_5}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdots \text{CH} \cdots \text{CH}_2 \\ \text{O} \cdots \cdots \text{CO} \end{array}$
C	I. 67.19 II. 67.23	66.67 pCt.
H	6.22 6.15	5.98 »

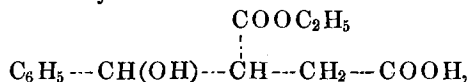
Der Körper ist somit Phenylparaconsäureäther. Der etwas zu hoch gefundene Kohlenstoffgehalt erklärt sich durch eine kleine Beimengung (Phenylitamalsäureäther?), welche beim Kochen mit Ammoniak ungelöst zurückbleibt.

Phenylitalmaläthersäure und Derivate. Durch halbstündiges Kochen mit verdünntem Ammoniak am Rückflusskühler geht Phenylparaconsäureester in Lösung. Nach Abdampfen des überschüssigen Ammoniaks giebt Kupfervitriol in der klar filtrirten Lösung einen blaugrünen, sehr schwer löslichen Niederschlag, der sich als ein basisches Kupfersalz der Phenylitalmaläthersäure erwies. Nach längerem Stehen im Exsiccator, wobei unbedeutende Abnahme des Gewichts stattfand, verlor dasselbe bei 120° Wasser und lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

Gefunden		Berechnet für C ₆ H ₅ ---CH---CH---CH ₂ ---COO
		$\begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdots \text{CH} \cdots \overset{\text{COOC}_2\text{H}_5}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdots \text{CH} \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{COO} \\ \text{O} \cdots \cdots \text{Cu} \end{array}$
C	50.05	49.84 pCt.
H	4.36	4.47 »
Cu	19.38 ¹⁾	20.13 »

Gefunden		Berechnet für COOC ₂ H ₅
		$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdots \text{CH}(\text{OH}) \cdots \overset{\text{COOC}_2\text{H}_5}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdots \text{CH} \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{COO} \cdot \text{Cu} \cdot \text{OH} \end{array}$
H ₂ O	6.05	5.44 pCt.

Durch Zersetzen dieses Salzes mit Schwefelwasserstoff erhält man eine Lösung von Phenylitalmaläthersäure:



¹⁾ Im Schiffchen gewogen.

welche durch Verdunsten im Exsiccator nur als Oel erhalten werden konnte. In wässriger Lösung schmeckt und reagirt sie stark sauer und zeigt beim Erwärmen, am besten bei Gegenwart von Mineralsäuren, das charakteristische Verhalten der γ -Oxysäuren: die klare Lösung trübt sich plötzlich stark und scheidet Oeltröpfchen von Phenylparaconsäureäther ab.

Wenn das Studium dieser Verbindungen auch noch nicht abgeschlossen ist, so scheint mir doch durch die angeführten Thatsachen die Identität des Phenylparaconsäureesters hinlänglich bewiesen. Derselbe zeigt sich auch dadurch als naher Abkömmling der Phenylparaconsäure, dass er deren charakteristische Reaction, durch concentrirte Schwefelsäure nach farbloser Auflösung durch Erwärmen rubinroth gefärbt zu werden und dabei einen durch Wasser fällbaren gelben Farbstoff zu liefern, ebenfalls giebt.

Wesentlich ist aber für unsern Zweck sein Verhalten beim Erhitzen. Während Phenylparaconsäure schon bei 150° Kohlensäure abspaltet, lässt sich ihr Ester unzersetzt destilliren, obwohl sein Siedepunkt über 360° liegt.¹⁾ Dieses Verhalten lässt sich, wenn wir von einer molekularen Umlagerung während der bei 0° sich vollziehenden Aetherificirung absehen, nur durch die Annahme erklären, dass nur das Carboxyl und nicht der Lactonring der Phenylparaconsäure Kohlensäure abzuspalten vermag, wodurch die von Fittig und Jayne angenommene und auch in dieser Mittheilung von mir angewandte Formulirung ihre Bestätigung findet.

Ebenso erlauben diese Erwägungen einen Schluss auf die Constitution der sich der Phenylparaconsäure völlig analog verhaltenden Terebinsäure; warum jedoch bei Destillation dieser Körper die ungesättigten Säuren entstehen, während die in ihnen nach jetziger Anschauung bereits vorhandene Lactonbindung als die stabilere Form der Atomlagerung²⁾ erscheint, bleibt eine offene Frage.

Halle a./S. Universitätslaboratorium, 20. Februar 1884.

¹⁾ Beim Erhitzen unter Rückfluss zersetzt sich begreiflicherweise der Ester; aus der resultirenden festen Harzmasse konnten keine Naphtalinderivate und keine Phenylisocrotonsäure gewonnen werden.

²⁾ Brenzterebinsäure geht schon beim Erhitzen in das isomere Lacton über (Ann. Chem. Pharm. 208, 42).
