

358. A. Basler: Beiträge zur Kenntniss substituierter β -Lactone der aromatischen Reihe und Derivate der Zimmtsäure.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 21. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie ich im I. Theile dieser Arbeit (diese Berichte XVI, 3005) angeführt habe, gelang die Reduktion des *p*-Nitrophenyl- β -Lactones zu einem Amidolactone nicht. Der Grund hiervon lag voraussichtlich darin, dass das so reaktionsfähige unveränderte Lacton in die reducirte Verbindung eingriff.

Um die Richtigkeit dieser Voraussetzung experimentell zu bestätigen und in der Hoffnung, die Natur der Einwirkungsprodukte von Ammoniak auf die Nitrophenyl- β -brompropionsäuren sowie auf die β -Lactone (Einhorn, diese Berichte XVI, 2645 u. ff. und Basler, diese Berichte XVI, 3003) weiter aufzuklären, wurde folgende Arbeit unternommen.

Bevor ich jedoch das eigenthümliche Thema des II. Theiles der Arbeit behandle, möchte ich noch einige Punkte zum I. Theile desselben (diese Berichte XVI, 3003) bemerken:

Der Schmelzpunkt des noch als » β -Alanin» angegebenen Körpers liegt genau bei 166—167° statt 170°.

Gelegentlich der Wiederholung von Versuchen aus dem I. Theile der Arbeit wurden auch die Rückbildungsversuche des β -Lactones aus der *p*-Nitrophenylmilchsäure mittelst alkoholischen Chlorzinkes oder Phosphorsäureanhydrites in ätherischer Lösung (diese Berichte XVI, 3007) controlirt. Es gelang mir diesmal jedoch nicht wieder, Lacton zurück zu erhalten, sondern es hatten sich hierbei die Ester beziehungsweise Aether der Milchsäure gebildet und beruht meine frühere Angabe wahrscheinlich auf einem Beobachtungsfehler.

Ausserdem möchte ich noch folgende Versuche zur Ergänzung beifügen:

Die *p*-Nitrophenyl- β -brompropionsäure liefert mit der berechneten Menge (1 Molekül) Kalihydrat in der Kälte glatt das Lacton, mit Ueberschuss hauptsächlich *p*-Nitrozimmtsäure.

Das β -Lacton giebt mit wässriger Kalihydratlösung (10 pCt.) selbst in der Wärme fast nur *p*-Nitrophenylmilchsäure.

Das β -Lacton geht mit concentrirter (bei 0° ges.) wässriger Bromwasserstofflösung bei Zusatz von Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt in die Ester der *p*-Nitrophenyl- β -brompropionsäure über.

Einwirkung von Ammoniak und aromatischer Basen auf
p-Nitrophenyl- β -brompropionsäure und das *p*-Nitro-
 phenyl- β -Lacton.

Lässt man überschüssiges Ammoniak auf in Wasser oder Alkohol befindliche gebromte Säure oder das β -Lacton in der Kälte oder bei gelinder Wärme einwirken, so bildet sich, sowohl in der Ortho- wie Parareihe (s. Einhorn, diese Berichte XVI, 2645 und Basler, diese Berichte XVI, 3003 u. 3005) stets ein und derselbe Körper, gleichviel ob man von der gebromten Säure oder dem Lactone ausgeht. Die Analyse zeigt, dass derselbe durch Aufnahme von 1 Molekül Ammoniak entstanden ist.

Schmelzpunkt 166—167°. Analyse:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	52.08	—	51.42 pCt.
H	5.21	—	4.76 »
N	13.56	13.49	13.33 »

Der Körper scheidet sich bei der Darstellung meist in farblosen, dünnen, gezackten, breiten Spiessen ab, besonders aus ammoniakhaltigen Lösungsmitteln, während er aus reinem Wasser sich in kleinen weissen Blättchen abscheidet. (Schmp. 166°).

Aus viel reinem Alkohol krystallisirt er mehr in compacten, weissen Säulen. (Schmp. 166°).

In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist er in der Kälte fast unlöslich, löslich nur in Eisessig.

In der Wärme löst er sich — namentlich in ammoniakhaltigen Lösungsmitteln — ziemlich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol.

In kalter Soda unlöslich, löst er sich in der Wärme, scheidet sich jedoch beim Erkalten wieder unverändert ab.

Auch von Aetzkalkalien wird er in der Kälte nur langsam angegriffen, in der Hitze jedoch zersetzt unter Entwicklung von Ammoniak und intensiver Gelbfärbung der Lösung.

Diazotirung führt ihn in *p*-Nitrophenylmilchsäure über.

Es gelang mir so wenig wie Einhorn (in der Orthoreihe) Metallsalze oder Salzverbindungen des Körpers zu gewinnen.

Dagegen löste derselbe in heisser, wässriger Lösung Quecksilberoxyd und schied sich beim Erkalten die Verbindung entweder in langen, farblosen Nadeln oder in kurzen, gelblichen, undeutlichen Spiessen ab, die mit Säuren erwärmt wieder die ursprüngliche Amidverbindung (Schmp. 166°) regenerirten.

Ferner gelang es mir (im Gegensatz zu dem Verhalten von Einhorn's Amidverbindung, diese Berichte XVI, 2645) eine Chlor- und Bromwasserstoffverbindung in guten Krystallen zu erhalten, indem ich

die Amidverbindung in der Kälte in wenig concentrirter Säure löste und über Schwefelsäure und Kali die Lösung verdunsten liess.

Nach längerem Stehen schied sich dann die Bromwasserstoffverbindung meist in gut ausgebildeten, farblosen, sargähnlichen Tafeln oder Würfeln aus, die bei 132—135° schmelzen, mit Wasser trübe werden und wieder die Amidverbindung (166°) regeneriren.

Etwas beständiger ist die Chlorwasserstoffverbindung, die entweder in feinen Nadeln oder auch in compacteren Krystallaggregaten erhalten wurde.

Mit Sodalösung wird aus beiden Verbindungen die Amidverbindung zurückgebildet.

Neben diesen Säureverbindungen ist jedoch stets, bei grossem Ueberschuss an concentrirten Säuren, noch etwas Nitrophenylmilchsäure und wahrscheinlich auch *p*-Nitrophenyl- β -brompropionsäure nachzuweisen; letztere ist daraus zu schliessen, dass das Rohprodukt der Säureverbindungen mit Sodalösung erwärmt sich trübt und den charakteristischen Styrolgeruch zeigt.

Mit Aetzkali entwickelt das Rohprodukt, namentlich der Salzsäureverbindung, in der Kälte Ammoniak, offenbar in Folge einer theilweisen Abspaltung der Amidgruppe; eine Folgerung, die auch durch die auftretende Milchsäure wahrscheinlich erscheint.

Die ursprüngliche Amidverbindung (166°) giebt in der Kälte mit Aetzkali kein Ammoniak.

Auch in concentrirter Schwefelsäure löst sich die Amidverbindung, jedoch ohne Salzbildung, sondern es scheiden sich aus der Schwefelsäure kleine, weisse Nadelchen ab, die über 180° schmelzen und kein Ammoniak mehr enthalten.

In verdünnter Schwefelsäure (1:1) löst sich der Körper (166°) bei gelindem Erwärmen unter Zersetzung und es resultirt eine Säure vom Schmelzpunkt 125—128°; offenbar *p*-Nitrophenylmilchsäure.

Näheres über diesen Process werde ich später bringen.

Auch eine Acetylverbindung wurde dargestellt durch Erwärmen der Amidverbindung mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade. Dieselbe schmilzt zwischen 146—150° und ist in Eisessig, Alkohol und Aether ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus in kleinen farblosen Spiessen oder Blättchen. In Soda ist sie nicht löslich.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Gefunden	Berechnet
11.64	11.14 pCt.

Vergleicht man nun diese Amidverbindung der Parareihe mit jener von Einhorn (diese Berichte XVI, 2646 u. ff.) als » β -Alanin« resp. als »inneres Salz« aufgeführten Verbindung, so drängt sich der Gedanke auf, dass man es mit analogen Körpern der beiden Reihen zu thun

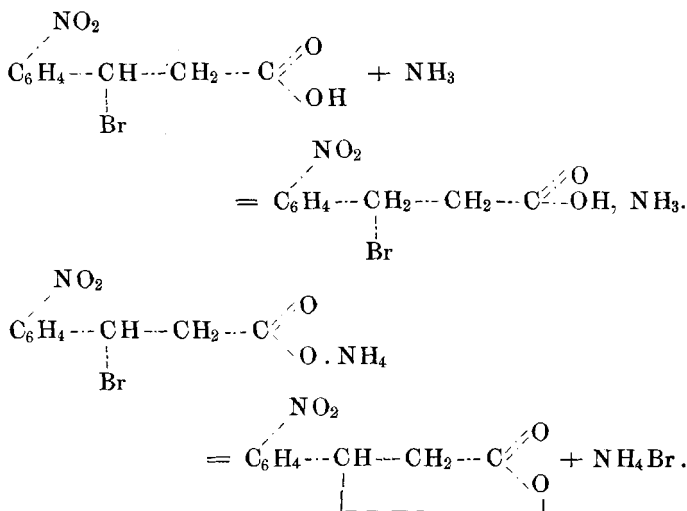
hat, trotz der merkwürdigen von Einhorn angegebenen Thatsache, dass sein Amidkörper sich nicht mit Säuren verbinde.

Unter dieser Voraussetzung der Analogie unserer Amidverbindungen möchte ich mir nun erlauben neben den schon angeführten Thatsachen noch folgende Gründe gegen die Auffassung Einhorn's (diese Berichte XVI, 2650 u. ff.), als habe man es hier mit den β -Alaninen resp. den inneren Salzen zu thun, anzuführen. Ich habe vielmehr auf Grund der experimentellen Thatsachen die Ueberzeugung, dass hier einfach die Amide der Nitrophenylmilchsäuren vorliegen. Einhorn selbst kommt ja in Folge des negativen Verhaltens seiner Amidoverbindung gegen Basen und Salze u. s. w. und durch den Vergleich der nicht nitrierten Phenylamidopropionsäure, sowie auf Grund der Bildungsweise der Körper zu dem auch in der Parareihe sich aufdrängenden Schlusse, dass der Körper gar keine Amidosäure sei, sondern ein inneres Salz.

Nun ist mir nicht recht erklärlich, warum Hr. Einhorn — bevor er zu der Hypothese von dem »inneren Salze« greift — die dritte, nächstliegende Möglichkeit, dass sein Körper das *o*-Nitrophenyllactamid sein könne, übersah.

Die von ihm als Wahrscheinlichkeitsgrund angeführte Bildung der Amidoverbindung aus dem Lactone lässt ja doch ebenso gut eine Amidosäure, als ein Säureamid voraussehen! Die Entstehung der Amidverbindung aus der gebromten Nitrophenylpropionsäure ist aber ebenfalls kein Beweis, da sich hierbei intermediär Lacton bilden kann (was ich versuchen werde zu beweisen), auf welches dann das Ammoniak in der Art einwirkt, dass sich das Nitrophenyllactamid bildet.

Zur näheren Erläuterung mögen folgende Gleichungen dienen, die die Phasen des Processes veranschaulichen:



Es dürfte ferner die Auffassung dieses Körpers als Nitrophenyl-lactamid noch grössere Wahrscheinlichkeit gewinnen aus den Resultaten der Einwirkung schwächerer Basen, wie z. B. Anilin u. s. w., auf die Nitrophenyl- β -brompropionsäure und das Lacton einerseits, sowie auf die Phenyl- β -brompropionsäure andererseits.

Bei der Einwirkung von Anilin auf die beiden erstgenannten erhält man:

1) Aus der gebromten Nitrosäure: Ein verhältnissmässig beständiges Anilinsalz der Nitrophenyl- β -brompropionsäure; bei überschüssigem Anilin oder in der Wärme entsteht ein Anilinsalz der Nitrophenyl- β -anilidopropionsäure.

2) Aus dem Lacton erhält man ein seinem ganzen Verhalten und der Analyse nach dem Lactamid analogen Körper, also ein Lactanilid (Schmp. 175—177°), neben geringen Mengen der Nitrophenyl- β -anilidopropionsäure.

Das Nitrophenyl- β -lactanilid entstand nur aus dem Lacton, nie aus der gebromten Säure.

Insofern unterscheiden sich also die Prozesse der Einwirkung von Anilin und Ammoniak und höchst wahrscheinlich spielt die Möglichkeit der Lactonbildung hierbei eine wesentliche Rolle.

Während bei dem Ammoniaksalze stets eine intramolekulare Zersetzung stattfindet, ist dies bei dem Anilinsalze thatsächlich nicht der Fall.

Bei der Einwirkung von Anilin auf den Ester der gebromten Säure entsteht der Ester der Nitrophenyl- β -anilidopropionsäure.

Man sieht, die Prozesse der Einwirkung von Ammoniak und Anilin auf die gebromten Säuren resp. Ester verlaufen gegen Erwarten nicht analog und liegt aus den gegebenen Thatsachen der Grund nahe die Lactonbildung mit als Grund dieser Verschiedenheit in der Wirkung zu betrachten, soweit die gebromten Säuren in Betracht kommen.

Vorgreifend will ich gleich hier bemerken, dass auch die nicht nitrirte Phenyl- β -brompropionsäure mit Anilin solche der nitrirten Säure ganz analoge Körper giebt. Näheres hierüber später.

Ausser oben angeführten Gründen gegen eine Amidosäure und für ein Säureamid dürfte noch die leichte Zersetzlichkeit, d. h. Abspaltung von Ammoniak, durch Alkalien (10 pCt.) sowie concentrirte Säuren in der Kälte und verdünnte Säuren (Schwefelsäure 1:4) beim Erhitzen sein, sowie ferner das negative Verhalten gegen die für Amidosäuren sonst charakteristischen Agentien.

Die Diazotirung, die auch Einhorn (diese Berichte XVI, 2647) anführt, beweist natürlich nichts, ebenso wenig die oben erwähnten Säureverbindungen; auffallend wäre höchstens ihre Unbeständigkeit.

Ich hoffe noch weiteres Beweismaterial durch das Studium der Einwirkung von anderen aromatischen Basen auf die nitrierte und nicht nitrierte Phenyl- β -brompropionsäure zu finden.

Einwirkung von Anilin auf *p*-Nitrophenyl- β -brompropionsäure.

I. Bei Ueberschuss von Anilin und in der Kälte. 9 g gebromte Säure wurden in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst und zu der erkalteten Lösung 6.2 g Anilin zugegeben. Nach etwa 2 Minuten begann die Ausscheidung weisser, concentrisch gruppirter Nadelchen in der orangegelben Lösung. Nach 6—10stündigem Stehen wurde abfiltrirt, mit wenig absolutem Alkohol nachgewaschen, gut abgepresst und über Schwefelsäure und Kali getrocknet.

Der Körper zeigte keinen constanten Schmelzpunkt, sondern im Capillarrohre wurde er zuerst bei circa 150—160° grün, dann sublimirte ein fuchsinrother Körper. Dieses Verhalten, sowie die Thatsache, dass derselbe stark bromhaltig war, und die Unmöglichkeit ihn durch Umkrystallisiren, wobei er sich stets veränderte und dunkler färbte, reiner und besser ausgebildete Krystalle zu erhalten, liessen vermuthen, dass derselbe einfach das Anilinsalz der gebromten Säure sei. Die Analyse und das sonstige Verhalten bestätigten dies.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden	
C	49.04	49.42	49.71 pCt.
H	4.08	4.30	4.35 »
N	7.62	7.72	— »

Mit verdünnten Säuren, selbst Essigsäure, spaltet er sich in Anilin und die gebromte Säure. Auch mit Wasser wird er zersetzt. In Soda und Ammoniak löst er sich mit gelber Farbe unter Bildung von Salzen der unten zu besprechenden *p*-Nitrophenyl- β -anilidopropionsäure. Der hierbei stattfindende Prozess könnte nun entweder so verlaufen, dass sich intermediär Lacton bildet, oder dass das Brom mit dem Anilinrest den Platz tauscht und der gebildete Bromwasserstoff mit dem überschüssigen Alkali sich vereinigt.

Dass keine Latonbindung intermediär stattfindet, dürfte aus Folgendem erhellen.

1) Löst man die gebromte Säure in der gerade nöthigen Menge Ammoniak (oder auch Soda, Aetznatron), filtrirt rasch und setzt nun überschüssiges Anilin zu, so scheiden sich nach einiger Zeit die gelben charakteristischen Nadeln des Ammoniaksalzes der Nitrophenyl- β -anilidopropionsäure aus, während bromwasserstoffsaures Anilin in Lösung ist.

2) Wenn wirklich Lacton gebildet worden wäre, so müsste sich noch der als Lactanilid (Schmp. 176°) bezeichnete Körper finden, der sich stets aus dem Lacton mit der grössten Leichtigkeit bildet; dem ist jedoch nicht so.

3) Lässt man Anilin auf den gebromten Ester der β -Nitrophenylpropionsäure einwirken, so entsteht, wie ich schon oben kurz erwähnte, schon in der Kälte bei längerem Stehen, rascher in gelinder Wärme der Ester der *p*-Nitrophenyl- β -anilidopropionsäure (Schmp. 78°).

Im alkoholischen Filtrat der Einwirkung von überschüssigem Anilin auf die gebromte Säure befindet sich neben weiteren geringen Mengen des oben angeführten Anilinsalzes noch das ziemlich unbeständige Anilinsalz der *p*-Nitrophenyl- β -anilidopropionsäure, das man, wenn auch schwer, in kleinen gelben Nadeln von Schmp. 70—72° erhalten kann.

Alle diese Anilinverbindungen haben die sehr unangenehme Eigenschaft, beim Umkrystallisiren als Oel wieder auszufallen, gerade wie die Phenylmilchsäure und ihre Derivate. Man muss daher aus vielen und verdünnten Lösungsmitteln umkrystallisiren.

Zur Darstellung der *p*-Nitrophenyl- β -anilidopropionsäure.

Am besten verfährt man in der Art, dass man entweder die *p*-Nitrophenyl- β -brompropionsäure in möglichst wenig absolutem Alkohol löst und dann zu der rasch erkalteten Lösung die berechnete Menge Anilin zugiebt, 6—12 Stunden stehen lässt und das gebildete Anilinsalz der gebromten Säure, wie oben angegeben, weiter umwandelt, oder indem man in Alkohol (absolut) gelöste gebromte Säure mit überschüssigem Anilin auf dem Wasserbade schwach erwärmt, dann in Wasser giesst, mit Essigsäure das überschüssige Anilin entfernt und schliesslich aus viel verdünntem Sprit oder Essigsäure umkrystallisirt. NB. In den essigsauren Mutterlaugen ist noch ziemlich viel von der Säure enthalten.

Aus Alkohol scheidet sich die freie Säure in gelben Spiessen, aus Essigsäure in mehr säulenartigen breiten, orangengelben Krystallen. Schmp. 120—122°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
C	62.93	63.20	63.41 pCt.
H	4.89	4.59	4.99 »
N	9.71	9.80	— »

Die Säure ist in Alkohol ziemlich leicht löslich in der Kälte; leicht in der Wärme, ebenso in Benzol, schwer in heissem Wasser, sowie in verdünnter Essigsäure, leicht in warmem Chloroform, Aether,

schwer in Ligroin; sie schmilzt unter Wasser. Die Säure bildet wohl charakterisirte gelbe Salze, von denen besonders das Ammoniaksalz charakteristisch ist. Es scheidet sich in gelben, seideglänzenden, weichen Nadeln aus (Schmp. 150—156°), die in kaltem Wasser schwer, leicht in heissem, und in Alkohol löslich sind, schwerer in Aether; in ammoniakhaltigem Wasser sind sie leichter löslich, als in reinem.

Auch mit Säuren bildet dieselbe gut krystallisirende, jedoch schon durch reines Wasser zersetzliche Salze.

So ein salzsaures Salz, das man in langen, meist etwas röthlich gefärbten Blättchen erhält.

Das bromwasserstoffsäure, sowie das schwefelsäure Salz krystallisiren in kleinen lichtbrechenden Säulchen.

Mit reinem Wasser wird aus allen diesen Säureverbindungen die freie Säure (122°) regenerirt. Diese leichte Zersetzbarkeit, sowie die Unfähigkeit, ein essigsäures Salz zu bilden, dürfte für die Imidogruppe in den Verbindungen sprechen.

Die Stickstoffbestimmungen des Ammoniaksalzes ergaben:

Berechnet	Gefunden	
13.8	14.18	13.95 pCt.

Durch Esterificiren der gelben Säure (122°) erhält man denselben Körper, der durch Einwirkung von Anilin auf den Aethylester der gebromten Säure entsteht (Schmp. 78°). Er krystallisirt aus Alkohol in gut ausgebildeten orangengelben, würfelartigen Krystallen und ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln in der Kälte ziemlich schwer löslich. Er bildet mit Säuren, wie es scheint, keine Salze.

Anilin auf das *p*-Nitrophenyl- β -Lacton.

Lässt man Anilin auf festes oder in Lösung befindliches Lacton einwirken, so erhält man in der Kälte wie in der Wärme der Hauptmenge nach einen sich aus der intensiv orangegelben Lösung in Blättchen ausscheidenden Körper vom Schmp. 176—178° neben geringeren Mengen der oben besprochenen *p*-Nitrophenyl- β -anilidopropionsäure resp. deren Anilinsalz.

Die Analyse ergab, dass der Körper (176°) durch Aufnahme von 1 Molekül Anilin entstanden war.

Sein ganzes Verhalten, namentlich die Indifferenz gegen Alkalien in der Kälte, wovon er nicht gelöst wird, während er in der Wärme zersetzt wird unter intensiver Gelbfärbung, sowie die Analyse lassen auf das dem Nitrophenyllactamid analoge Nitrophenyllactanilid schliessen.

Wie jenes bildet auch dieses mit Säuren (concentrirten in der Wärme oder in wasserfreien Lösungsmitteln) durch Wasser leicht zersetzliche Verbindungen, wobei das ursprüngliche Anilid zurückgebildet wird.

Mit Aetznatron (10 pCt.) erwärmt tritt eine ganz ähnliche Erscheinung auf wie bei dem Lactanilid; nämlich eine intensive Gelbfärbung der Lösung.

Durch Diazotirung tritt Phenol auf neben einer Säure, die höchst wahrscheinlich *p*-Nitrozimmsäure ist.

Der Körper ist in Wasser (kalt) unlöslich, kaum löslich in heissem, sowie in kaltem Alkohol, Aether, Benzol, ziemlich schwer in heissem Alkohol, aus dem er sich bei grossem Ueberschuss in kleinen Spiessen, sonst in weissen Blättchen abscheidet.

Aus heissem Eisessig, in dem er leicht löslich ist, scheidet er sich in kleinen farblosen Spiessen (gezackten Blättchen) vom Schmp. 176° aus.

Die weitere Untersuchung dieser Körper wird im Anschluss an die Einwirkung anderer aromatischer Basen (wie Toluidin, Diphenylamin, Dimethylanilin und Benzidin) auf die gebromten Phenylpropionsäuren und das *p*-Nitrophenyl- β -lacton fortgesetzt.

Eine ausführliche Abhandlung der gesammten Arbeit beabsichtige ich seiner Zeit in den Annalen zu publiciren.

Ludwigshafen a./Rh. im Juni 1884.

359. C. Böttinger: Erfahrungen über die Acetylirung der Gallussäure, des Tannins und deren Anwendung.

(Eingegangen am 19. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber Triacetylgallussäure haben Nachbaur (Jahresber. 1857, 312) und Hugo Schiff (Ann. Chem. Pharm. 163, 210) berichtet. Wie ich aus Beilstein's Handbuch ersehe, die Originallitteratur steht mir nicht zur Verfügung, hat das, was ich im Nachfolgenden mittheile, mit den Angaben jener Gelehrten nichts zu thun.

1. Krystallwasserhaltige Gallussäure löst sich in überschüssigem kaltem Essigsäureanhydrid nicht auf. Beim Erwärmen des Gemisches im Trockenraum des Wasserbades erfolgt allmählich Lösung. Nach zweistündigem Digeriren ist die Gallussäure verschwunden, nach sechstündigem Erwärmen ist deren Acetylverbindung in reichlicher Menge erzeugt. Die Acetylverbindung scheidet sich beim Eintragen der Lösung in viel Wasser in langen, farblosen prismatischen Krystallen ab, welche langsam erhitzt, bei 165—166° schmelzen. Die Krystalle lösen sich kaum in Wasser, leicht in kaltem Alkohol und Essigäther und farblos in verdünnter, kalter, wässriger Soda, natürlich auch in Natronlauge aber zur gelbbraunen Flüssigkeit. Während die Gallussäure von gelber Salpeter-