

399. Alfred Einhorn und Gotthold Prausnitz: Ueber die Aetherificirung der drei isomeren Nitrophenyl- β -Milchsäuren.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 16. Juli.)

Vor einiger Zeit theilte Hr. A. Basler¹⁾ in diesen Berichten mit, dass es ihm gelungen sei die Paranitrophenyl- β -Milchsäure durch Erhitzen mit alkoholischer Chlorzinklösung auf dem Wasserbade und im Rohr auf 120° in das zugehörige β -Lacton überzuführen. Das grosse Interesse, welches eine derartige Reaktion haben würde, ferner die Misserfolge, die der Eine von uns hatte, als er, gelegentlich des Studiums der Orthonitrophenyl- β -Milchsäure, bemüht war, durch Anwendung der verschiedensten Wasser entziehenden Mittel zu dem entsprechenden Lacton zu gelangen und endlich das Unwahrscheinliche, das in den eigenen widersprechenden Angaben Basler's lag, welcher das Lacton aus einer auf 120° erhitzten Lösung isolirt haben wollte, während es sich doch schon beim Erwärmen auf einige Grade über seinen bei 91.9° liegenden Schmelzpunkt glatt in Kohlensäure und Paranitrostyrol spalten soll, veranlasste uns, die diesbezüglichen Versuche des Herrn Basler nachzumachen und auch auf die Ortho- und Metanitrophenyl- β -Milchsäure auszudehnen. Die Basler'schen Angaben können wir keineswegs bestätigen, wir erhielten bei unseren verschiedenen Versuchen stets in ziemlich glatter Weise die Aether der Milchsäuren und zwar je nachdem wir in methyl- oder äthyl-alkoholischer Lösung arbeiteten, die Methyl- resp. Aethyläther; es ist uns trotz eifrigen Suchens danach nicht geglückt, weder eine Spur von Lacton, noch Styrol nachzuweisen.

Es geht mithin aus diesen Versuchen hervor, dass bis jetzt noch keine Methode bekannt ist, welche es erlaubt, durch einfache Wasserabspaltung aus Oxysäuren β -Lactone herzustellen, die relativ beständigen bekannten Verbindungen der Formel $XCHOH \cdot CH_2 \cdot COOH$ zerfallen vielmehr ausnahmslos bei der Behandlung mit sehr energisch wirkenden Wasser entziehenden Agenzien, z. B. Schwefelsäure oder unter Umständen auch Essigsäureanhydrid in Wasser und die entsprechende ungesättigte Säure und bei der Einwirkung weniger intensiv wirkender Mittel werden die Oxysäuren entweder überhaupt nicht angegriffen oder aber so verändert, dass die Tendenz zur Bildung von β -Lactonen vollständig ausgeschlossen erscheint.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 3007.

Im Nachstehenden geben wir unser thatsächlich erhaltenes Material:

Orthonitrophenyl- β -Milchsäure.

Diese Säure wurde verschiedentlich mit Methylalkohol und Chlorzink am Rückflusskühler 2—3 Stunden lang auf 100° und auch auf 120° erhitzt und die erkaltete Reaktionsmasse in Wasser gegossen. Hierbei schied sich ein Oel ab, welches mit grosser Leichtigkeit von Aether oder Chloroform aufgenommen wurde und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels erstarrte. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid färbte sich die Lösung dieses Rohproduktes nicht blau, woraus hervorgeht, dass dasselbe kein β -Lacton enthält. Die erstarrte Verbindung liess sich aus ganz verdünntem Methylalkohol umkrystallisiren und durch Ausbreiten auf einem Thonteller von geringen anhaftenden Verunreinigungen befreien, wir erhielten sie so in schwach gelb gefärbten Krystallen, welche bei 50—51° schmelzen und bei der Elementar-Analyse die für den Orthonitrophenyl- β -Milchsäuremethyläther berechneten Zahlen gaben.

	Gefunden	$C_{10}H_{11}NO_5$ verlangt
C	53.27	53.33 pCt.
H	5.23	4.97 »
N	5.99	6.2 »

Der auf diese Weise hergestellte Aether ist vollkommen identisch mit dem aus der Orthonitrophenyl- β -Milchsäure durch Behandlung mit Holzgeist und Salzsäure erhaltenen Körper.

Die Versuche, welche wir angestellt haben, um durch Erwärmen mit wässriger Chlorzinklösung auf dem Wasserbade die Milchsäure zu verändern, blieben vollständig resultatlos, wir erhielten jedes Mal die unveränderte Verbindung zurück; dieselbe Erfahrung wurde mit Meta- und Para-nitrophenyl- β -Milchsäure gemacht.

Metanitrophenyl- β -Milchsäure.

Wir haben diese Substanz genau so wie die Orthoverbindung mit alkoholischer Chlorzinklösung behandelt, nur mit dem Unterschied, dass wir statt des Methylalkohols Aethylalkohol verwendeten und den Kolben, in welchem die Reaktion vorgenommen wurde, jedes Mal mit Barytwasser absperreten, um Gelegenheit zu haben, die Kohlensäure, welche sich aus dem Lacton beim Erwärmen auf 120° unter allen Umständen hätte abspalten müssen, nachzuweisen, es ist uns jedoch niemals gelungen.

Beim Eintragen der Reaktionsmasse in Wasser schied sich auch in diesem Falle ein leicht in Aether lösliches Oel ab, welches nach Entfernung des Lösungsmittels ebenfalls erstarrte und zwar zu einer durch Verunreinigung nur wenig gefärbten Krystallmasse, die durch

Aufnahmen in Benzol und Fäulen durch Ligroin oder bisher durch Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Weingeist gereinigt werden konnte, in letzterem Falle wurde sie in wohl ausgebildeten Krystallen vom Schmp. 56° erhalten, diese gaben bei der Elementar-Analyse die auf den Aethyläther stimmenden Zahlen:

	Gefunden		$C_{11}H_{13}NO_5$ verlangt
C	55.15	55.2	55.23 pCt.
H	5.69	5.41	5.43 »
N	5.73	—	5.85 »

Zur Identificirung haben wir diesen Aether noch auf andere Weise aus der Metanitrophenyl- β -Milchsäure hergestellt und zwar durch Kochen ihres Silbersalzes mit Jodäthyl auf dem Wasserbade, es schied sich hierbei Jodsilber ab, welches nach beendeter Einwirkung abfiltrirt und mit Aether ausgewaschen wurde, die so erhaltene Lösung hinterliess beim Verdunsten wohl ausgebildete Krystalle, welche sofort den Schmelzpunkt 56° zeigten und in ihrem Verhalten vollständig mit denen des nach der obigen Methode hergestellten Metanitrophenyl- β -Milchsäureäthyläthers übereinstimmten

Paranitrophenyl- β -Milchsäure.

Sowohl in methyl- als in äthylalkoholischer Lösung wurde diese Säure von uns je zwei Stunden lang auf 100 und 120° erwärmt und das Reaktionsgefäss ebenfalls mit Barytwasser abgesperrt. Während des Verlaufes der Einwirkung konnten wir in keinem Falle eine Trübung des Barytwässers bemerken, aus den alkoholischen Flüssigkeiten schieden sich beim Eintragen in Wasser Oele ab, welche in Aether leicht löslich waren und beim Verdunsten erstarrten.

Der bei der Einwirkung von Methylalkohol und Chlorzink erhaltene Körper wurde aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisirt und zeigte dann den Schmp. 73 — 74° , ist also der Paranitrophenyl- β -Milchsäure-Methyläther, für den Basler den Schmp. 72 — 74° angiebt; die in äthylalkoholischer Lösung entstandene Verbindung schmolz nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist bei 45 bis 46° , zeigte also genau den Schmelzpunkt, den Basler für den Aethyläther seiner Milchsäure fand.

Wir haben von unserer zuletzt angeführten Verbindung eine Elementar-Analyse gemacht und dabei Zahlen erhalten, welche, gemäss unserer Vermuthung, für den Nitrophenyl-Milchsäure-Aethyläther passen.

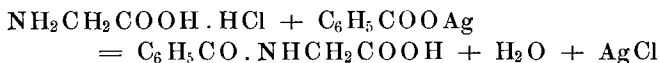
	Gefunden		$C_{11}H_{13}NO_5$ verlangt
C	54.73	54.63	55.2 pCt.
H	5.1	5.74	5.43 »
N	5.84	—	5.85 »

Am Schlusse seiner oben bereits angeführten Arbeit hat Herr Basler für sich die Durchforschung des neuen Gebietes der β -Lactone fast vollständig mit Beschlag belegt. Der Eine von uns (Einhorn) ist selbst mit der systematischen Durcharbeitung dieses von ihm zuerst erschlossenen Capitels beschäftigt und sieht sich daher nicht veranlasst, auf den Basler'schen Vorbehalt Rücksicht zu nehmen und zwar um so weniger, als Hr. Basler seine Untersuchung über das β -Lacton der Parantitrophenyl-Milchsäure mit auf Veranlassung desselben ausgeführt hat.

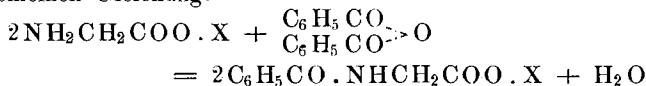
400. Theodor Curtius: Synthese von Hippursäure und Hippursäureäthern.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 18. Juli.)

Die bekannten Synthesen der Hippursäure aus amidoessigsäuren Metallsalzen und Benzoylchlorid ¹⁾ oder aus Chloressigsäure und Benzamid ²⁾ können nur ein theoretisches Interesse beanspruchen, indem die Ausbeute an Hippursäure in beiden Fällen äusserst gering ist. Es wäre denkbar gewesen, dass benzoësaures Silber und salzsaurer Glycinäther bei höherer Temperatur nach der Gleichung:



unter Wasserabspaltung aufeinander einwirkten. Man erhält aber auf diesem Wege keine Spur von Hippursäure. Dagegen gelingt es nach Analogie der Darstellung von Acetursäure mittelst Essigsäureanhydrid und Glycin ³⁾ leicht Hippursäure und Hippursäureäther durch Einwirkung von Benzoësäureanhydrid auf Glycocoll resp. Glycocolläther nach der allgemeinen Gleichung:



auf sehr einfache Weise in reichlicher Menge zu gewinnen.

¹⁾ Von Dessaignes zuerst beobachtet. Compt. rend. 32, 251. Vgl. ferner: »Ueber die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Glycinsilber«, Journ. pr. Chem. [2] 26, 167.

²⁾ Bull. soc. chim. 8, 361.

³⁾ Drechsel (Journ. pr. Chem. [2] 27, 418) hat neuerdings durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Glycocoll auch die sogenannte Phtalursäure dargestellt.