

## 466. Alfred Einhorn: Ueber Oxydihydrocarbostyryl.

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

(Eingegangen am 14. August)

Reduktion der Orthonitrophenyl- $\beta$ -milchsäure. Wenn man 5 Gewichtstheile Orthonitrophenyl- $\beta$ -milchsäure in verdünntem Ammoniak aufnimmt und hierauf in Eisenoxydulhydrat einträgt, welches aus einer wässrigen Lösung von 32 Gewichtstheilen Eisenvitriol durch Ausfällen mit überschüssigem Ammoniak hergestellt wurde, so findet schon in der Kälte und noch schneller, wenn die Flüssigkeit lauwarm ist, eine Reduktion statt. Filtrirt man nun vom Eisenniederschlag ab und dampft die Flüssigkeit vorsichtig bei 50—70° auf dem Wasserbad ein, so scheidet sich aus dem weit eingeeengten Filtrat, je nach der Temperatur, eine neue Verbindung entweder krystallinisch oder ölförmig ab. Lässt man nun erkalten, so vermehrt sich die Ausscheidung, das Oel erstarrt und man filtrirt die Krystalle nun vortheilhaft ab, um durch nochmaliges Einengen der Mutterlauge noch weitere Mengen davon zu erhalten. Die letzten Reste entzieht man der Flüssigkeit am besten durch Extraktion mit Aether. Zur Reinigung löst man das Rohprodukt in wenig heissem Wasser, kocht mit Thierkohle ein- oder höchstens zweimal möglichst schnell auf und filtrirt. Aus der Lösung krystallisirt nun beim Erkalten die neue Verbindung, nämlich Oxydihydrocarbostyryl, in prächtig ausgebildeten, glänzenden weissen Nadeln, welche Krystallwasser enthalten. Lufttrocken liegt ihr Schmelzpunkt bei circa 95—97°. Beim Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure verlieren sie nach der vorliegenden Bestimmung das Krystallwasser vollständig, ihr Aussehen wird matt und sie schmelzen nun bei 149°.

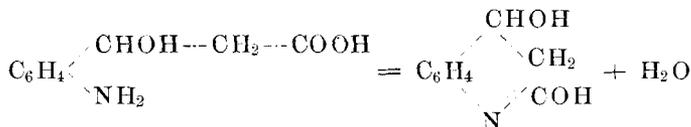
$C_9H_9NO_2 + 2 aq$	verlangt	Gefunden
$H_2O$	18.09	17.59 pCt.

Die Elementaranalyse der krystallwasserfreien Verbindung ergab Folgendes:

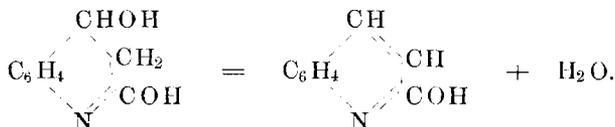
$C_9H_9NO_2$	verlangt	Gefunden	
C	66.25	66.62	66.24 — pCt.
H	5.52	5.65	5.78 — »
N	8.59	—	— 8.64 »

Die Bildung des hier vorliegenden neuen Körpers erklärt sich leicht, wenn man annimmt, dass aus der Orthonitrophenyl- $\beta$ -milchsäure bei der Reduktion vorübergehend die Orthoamidophenylmilchsäure entsteht und dass diese — wie die Orthoamidophenylpropion-

säure — unter den obwaltenden Reaktionsbedingungen Wasser abspaltet und in ihr Lactim, das ist Oxydihydrocarbostyryl, übergeht.



Bei der Schmelzpunktsbestimmung der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung macht man die Beobachtung, dass die nach dem Schmelzen wieder erstarrte Substanz höher als die ursprüngliche schmilzt. Das Steigen des Schmelzpunktes nimmt nach jeder Bestimmung zu und hörte erst bei 198—199° auf. Dieses Verhalten erklärt sich dadurch, dass die Verbindung beim Schmelzen unter Verlust von Wasser in Carbostyryl übergeht, gemäss der folgenden Gleichung:



Das so hergestellte Carbostyryl wurde nicht allein an seinem Schmelzpunkt und den charakteristischen Eigenschaften erkannt, sondern auch noch zu Isatin und Oxalylanthranilsäure oxydirt.

Oxydihydrocarbostyryl zersetzt sich in der angegebenen Weise auch sonst noch mit grosser Leichtigkeit, weshalb das Arbeiten damit Vorsicht erheischt. Bringt man zu seiner wässrigen Lösung z. B. einen Tropfen Alkalilauge oder eine Spur irgend einer Säure oder erhitzt man sie nur 5 Minuten lang zum Sieden, so entsteht Carbostyryl, aus letzterem Grunde wendet man beim Eindampfen solcher Lösungen nicht über 70° liegende Temperaturen an. Dass auch concentrirtes Ammoniak in der Kälte schon diese Spaltung bewirkt, scheint mir deshalb besonders bemerkenswerth, weil die Bildung des Oxydihydrocarbostyryls in verdünnter ammoniakalischer Lösung so glatt und reichlich erfolgt.

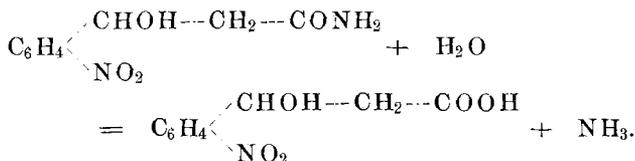
Was die Constitution desselben anlangt, so kann es, wenn man die Bildungsweise aus der Orthonitrophenyl- $\beta$ -milchsäure und die Neigung in Carbostyryl überzugehen berücksichtigt, nicht zweifelhaft sein, dass die neue Verbindung Py - 3 oxy - 3, 2 dihydrocarbostyryl ist. Hiermit stimmt auch die Thatsache überein, dass sie mit dem von Erlenmeyer und Lipp<sup>1)</sup> aus den Nitirungsprodukten der Phenyl- $\alpha$ -milchsäure durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure hergestellten

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 218, 230.

und als Hydroxyhydrocarbostyryl vom Schmp. 197—198° beschriebenen Körper nicht identisch, sondern nur isomer ist.

Meine Bemühungen aus den Aethern der Orthonitrophenyl- $\beta$ -milchsäure zu Oxydihydrocarbostyrylätthern zu gelangen, blieben erfolglos, es entstand stets nur Oxydihydrocarbostyryl, mochte ich mit Eisenoxydulhydrat und Ammoniak oder mit dem vollständig neutralen Reduktionsmittel operiren.

Reduktion des Orthonitrophenyllactamids. Beim Verfolgen einer ihm von mir überlassenen Arbeit hat Hr. Basler<sup>1)</sup> aus seinen Beobachtungen geschlossen, dass die von uns Beiden<sup>2)</sup> früher ausgesprochene Ansicht, nach der bei der Behandlung der Nitrophenyl- $\beta$ -brompropionsäuren und der  $\beta$ -Lactone mit Ammoniak die Alanine entstehen sollten, unzutreffend ist, sondern dass die resultirenden Körper nichts anderes als die Amide der Nitrophenylmilchsäuren sind. Dieser Interpretirung gebe auch ich den Vorzug, nachdem es mir gelungen ist aus dem Orthonitrophenyl- $\beta$ -milchsäuremethyläther, beim Kochen mit Ammoniak das Orthonitrophenyllactamid zu erhalten. Mit einer ernenten Untersuchung des Körpers beschäftigt theile ich im Folgenden nur einige bereits vor längerer Zeit an demselben gemachte Beobachtungen mit. Kocht man ihn nämlich mit verdünnten Säuren, am besten Salzsäure, so wird er mit Leichtigkeit verseift und geht in die Milchsäure über, es ist diese Methode als die Vortheilhafteste zur Herstellung derselben zu empfehlen, denn es liefern 57 g Lactamid mehr als 45 g Milchsäure.



Reducirt man das Orthonitrophenyllactamid in Alkohol gelöst in der Weise mit der berechneten Menge Eisenoxydulhydrat wie die Milchsäure, und verfährt zur Isolirung des Reduktionsproductes wie dort, so erhält man merkwürdiger Weise ebenfalls Oxydihydrocarbostyryl.

Der an der Luft getrocknete Körper schmilzt nämlich bei circa 95°, verliert beim Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure ebenfalls zwei Moleküle Krystallwasser, indem die glänzenden Nadeln matt werden, und zeigt hierauf den Schmp. 149—150°.

$\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_2 + 2\text{aq}$	verlangt	Gefunden
$\text{H}_2\text{O}$	18.09	18.45 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1494.

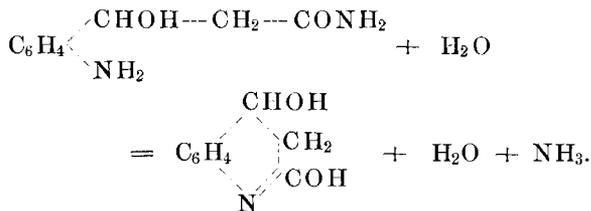
<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 2645, 3001.

Die Elementanalyse der bei 149—150° schmelzenden Verbindung ergab folgendes Resultat:

	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N O <sub>2</sub> verlangt	Gefunden
C	66.25	66.72 — pCt.
H	5.52	5.61 — »
N	8.59	— 8.87 »

Das auf diese Weise hergestellte Oxydihydrocarbostyryl theilt mit dem aus der Milchsäure hergestellten alle Eigenschaften, es ist in Wasser, Aether, Chloroform u. s. w. löslich, geht mit Leichtigkeit in Carbostyryl über und schmeckt wie jenes bitter, so dass die Identität der beiden Verbindungen nicht mehr zweifelhaft sein kann.

Die Frage nach dem Mechanismus dieser gewiss auffallenden Reaktion, bei der zunächst in der ammoniakalischen Lösung wohl das Orthoamidophenyllactamid gebildet wird, muss vorläufig noch unentschieden bleiben, einstweilen lässt sich die Reduktion nur durch folgende Gleichung ausdrücken:



Ich will noch bemerken, dass ich gelegentlich der Reduktion eines durch die Paraverbindung verunreinigten Präparates von Orthonitrophenyllactamid einen der Parareihe zugehörigen, weissen, schön krystallisirenden Körper erhalten habe, welcher sich vom Oxydihydrocarbostyryl durch die Eigenschaft in Wasser schwerer löslich zu sein trennen liess, den Schmp. 169—170° zeigte und möglicherweise Paraamidophenyllactamid ist, welches 60.00 pCt. Kohlenstoff und 6.66 pCt. Wasserstoff enthalten sollte, während 60.09 pCt. Kohlenstoff und 6.84 pCt. Wasserstoff gefunden wurden.

München, 12. August 1884.

---