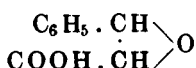
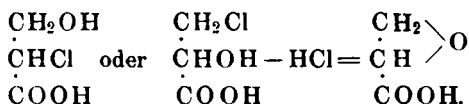


563. A. Lipp: Ueber Para- und Orthonitrophenyloxyacrylsäure. (Eingegangen am 11. Octbr.; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Behandlung von Phenylchlormilchsäure oder der entsprechenden Bromverbindung mit alkoholischem Kali wird, wie Glaser¹⁾ zeigte, Halogenwasserstoff abgespalten, und es entsteht eine neue Säure von der empirischen Zusammensetzung $C_9H_8O_3$, die er Phenyloxyacrylsäure nannte. Ueber ihre Constitution sprach er sich nicht entschieden aus, erst Erlenmeyer²⁾ betrachtete sie mit Bestimmtheit als eine Phenyloxypropionsäure, die sich durch folgende Formel ausdrücken lässt:



Sie ist danach ganz analog zusammengesetzt, wie die von Melikoff³⁾ dargestellte Glycidsäure der Fettreihe, und erstere wurde daher auch als Phenylglycidsäure bezeichnet. Später erhielt dann Plöchl⁴⁾ durch Condensation von Hippursäure mit Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid eine Benzoylimidozimmtsäure, die durch Erhitzen mit Säuren oder Alkalien eine Säure von der gleichen empirischen Zusammensetzung wie die Phenyloxyacrylsäure lieferte, die aber ganz andere Eigenschaften besitzt. Plöchl folgert aus seinen Versuchen, dass diese Säure die wahre Phenylglycidsäure sei, während in der Phenyloxyacrylsäure Glaser's β -Hydroxyzimmtsäure vorliege. Auffallend ist es, dass nach dieser Ansicht die Halogenmilchsäuren der Fettreihe sich ganz anders verhalten, wie die entsprechenden phenylirten Verbindungen; α - und β -Chlormilchsäure geben nämlich bei der Behandlung mit alkoholischem Kali, wie aus den Mittheilungen von Melikoff und von Erlenmeyer⁵⁾ hervorgeht, ein und dieselbe Glycidsäure, wie nachstehende Formeln verdeutlichen:



Es tritt also hiebei in beiden Fällen das Chlor mit dem Wasserstoffatom des Hydroxyls aus; bei der Bildung der β -Hydroxyzimmtsäure aus Phenylchlormilchsäure hingegen muss das Chloratom mit

1) Ann. Chem. Pharm. 147, 98.

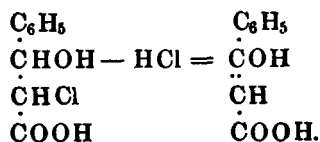
2) Diese Berichte XIII, 305.

3) Diese Berichte XIII, 271; vergl. auch Ann. Chem. Pharm. 234, 197.

4) Diese Berichte XVI, 2815.

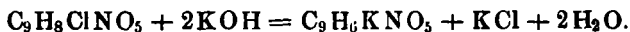
5) Diese Berichte XIII, 457.

dem Wasserstoffatom, welches am benachbarten Kohlenstoffatom sitzt, austreten



Ohnedies mit dem Studium des Verhaltens der *p*-Nitrophenyloxyacrylsäure zu Schwefelsäure beschäftigt, schien mir diese Säure, von welcher man erwarten konnte, dass sie analog wie die nicht nitrirte Verbindung constituirt sei, da sie in gleicher Weise aus der *p*-Nitrophenylchlormilchsäure erhalten wird, wie die Phenylxyacrylsäure aus der Phenylchlormilchsäure, ganz besonders geeignet zu Versuchen, welche für ihre Constitution entscheidend sind. Während nämlich die Phenylxyacrylsäure äusserst unbeständig ist und einer genaueren Untersuchung viele Schwierigkeiten bereitet, zeichnet sich die nitrirte Säure durch Beständigkeit aus.

Die *p*-Nitrophenyloxyacrylsäure wurde zuerst von Erlenmeyer ¹⁾ als Nebenproduct bei der Darstellung der *p*-Nitrophenyl- α -chlormilchsäure aus zimtsaurem Natron und unterchloriger Säure erhalten. Das Kalium- oder Natriumsalz derselben Säure entsteht, wenn man *p*-Nitrophenyl- α -chlormilchsäure mit alkoholischem Kali behandelt oder mit der äquivalenten Menge von kohlsaurem Natron in wässriger Lösung erwärmt. Durch Versetzen mit Schwefelsäure wird dann die Nitrophenyloxyacrylsäure abgeschieden. In besonders schönem Zustand erhält man sie, wenn die *p*-Nitrophenyl- α -chlormilchsäure, in Alkohol gelöst, allmählich mit so viel alkoholischem Kali versetzt wird, als es nachstehende Gleichung verlangt:



Die gemischten Flüssigkeiten lässt man dann zur Vollendung der Reaction etwa 1 Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen und giesst sie hierauf in das 6—8fache Volumen Wasser. Wird die klare, schwach röthlich gefärbte Lösung mit Schwefelsäure übersättigt, so sieht man prächtig atlasglänzende, farblose Blättchen sich abscheiden, die der Analyse zufolge Nitrophenyloxyacrylsäure sind. Sie kann unverändert aufbewahrt werden und zersetzt sich selbst bei längerem Kochen mit Wasser nicht merklich. In Wasser, selbst in kochendem, ist sie schwer löslich; aus der heiss gesättigten Lösung krystallisirt sie in farblosen Blättchen. Während sie in kaltem Alkohol gleichfalls schwer löslich ist, wird sie von heissem leicht aufgenommen.

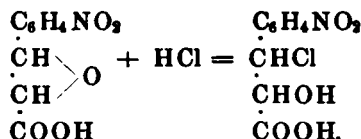
¹⁾ Diese Berichte XIV, 1868 (b).

Beim Erhitzen zeigt die *p*-Nitrophenyloxyacrylsäure keinen glatten Schmelzpunkt, bei 186—188° schmilzt sie unter vollständiger Zersetzung. Von ihren Salzen wurde das krystallisirte Baryum- und Silbersalz genauer untersucht.

Interessant ist ihr Verhalten beim Erhitzen mit Schwefelsäure. Wird sie nämlich mit einem Gemisch von 1 Theil Schwefelsäure und 3 Theilen Wasser gekocht, so löst sie sich allmählich unter Zurücklassung einer geringen Menge eines rothen Harzes auf, und in der Lösung ist jetzt Paranitrophenylglycerinsäure. Aus Wasser krystallisirt diese in kleinen, verwachsenen Blättchen mit einem Stich ins Honiggelbe. In heissem Wasser ist sie leicht löslich, während, wenn einmal ausgeschieden, sie sich in kaltem Wasser nur langsam und in nicht beträchtlicher Menge auflöst. Von Alkohol wird die *p*-Nitrophenylglycerinsäure sowohl in der Kälte wie in der Wärme leicht aufgenommen, von Aether hingegen nur schwer. Bei 167—168° schmilzt sie zu einer farblosen Flüssigkeit. Merkwürdigerweise ist dies fast dieselbe Temperatur, bei welcher die *p*-Nitrophenyl- α -chlormilchsäure schmilzt. Ausser Nitrophenylglycerinsäure bildet sich beim Kochen der *p*-Nitrophenyloxyacrylsäure mit Schwefelsäure in geringer Menge auch *p*-Nitrophenylaethylaldehyd, da der Geruch des letzteren deutlich auftritt. Dieser Aldehyd wird aber von der Schwefelsäure sogleich weiter in eine roth gefärbte, harzige Substanz verwandelt. Darnach verhält sich die *p*-Nitrophenyloxyacrylsäure zu verdünnter kochender Schwefelsäure wie die nicht nitrirte Säure, nur tritt bei ersterer die Glycerinsäurebildung in den Vordergrund.¹⁾

Für die Constitution der *p*-Nitrophenyloxyacrylsäure sind von vornherein zwei Fälle denkbar; entweder entspricht sie der Glycidsäure der Fettreihe oder sie ist eine β -Hydroxysäure.

Kommt ihr erstere Constitution zu, so ist zu erwarten, dass bei der Einwirkung von Salzsäure analog wie aus der Glycidsäure²⁾ eine neue gechlorte Milchsäure, nämlich *p*-Nitrophenyl- β -Chlormilchsäure entstehe, wie es folgende Gleichung andeutet:

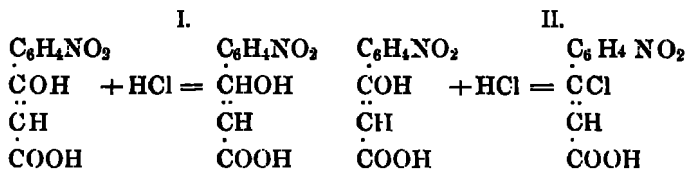


Ist sie hingegen *p*-Nitro- β -hydroxymilchsäure, so muss bei der Behandlung mit Chlorwasserstoff entweder die Nitrophenyl- α -chlor-

¹⁾ Vergl. Erlenmeyer und Lipp, Ann. Chem. Pharm. 219, 179.

²⁾ Diese Ber. XIII, 271.

milchsäure, aus der die Nitrophenyloxyacrylsäure erhalten wurde, sich bilden oder Nitrochlorzimmtsäure, wie es nachstehend versinnlicht ist:



In der That entsteht aus der *p*-Nitrophenyloxyacrylsäure bei der Einwirkung rauchender Salzsäure, wie Erlenmeyer¹⁾ schon andeutete, Nitrophenyl- β -chlormilchsäure, die isomer ist mit der entsprechenden gechlorten α -Säure. Wird die nitrirte Phenoxacrylsäure mit dem 5fachen Gewicht rauchender Salzsäure übergossen, so tritt nach einigem Stehen schwaches Erwärmen ein, und in kurzer Zeit ist sie in *p*-Nitrophenyl- β -chlormilchsäure verwandelt. In ihrem Aussehen und Verhalten zu Lösungsmitteln unterscheidet sie sich kaum von der entsprechenden α -Chlormilchsäure. Sie stellt kleine, glänzende, farblose Kryställchen dar, welche in kaltem Wasser schwer, ziemlich leicht hingegen in kochendem löslich sind. Bei längerem Kochen mit Wasser wird sie zersetzt. Von Alkohol wird sie leicht, von Aether aber nur schwer aufgenommen.

Selbst ihr Schmelzpunkt, der allerdings kein glatter ist, da bei dieser Temperatur Zersetzung eintritt, fällt beinahe zusammen mit dem der *p*-Nitrophenyl- α -chlormilchsäure, er liegt bei 167—168°.

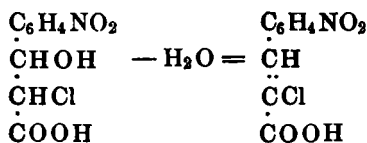
So wenig verschieden Nitrophenyl- α - und β -chlormilchsäure in ihren physikalischen Eigenschaften sind, so ganz anders verhalten sie sich in chemischer Beziehung zu Wasser, Salzsäure und kohlensaurem Natron bei höherer Temperatur, sowie beim Erwärmen ihrer Baryumsalze in wässriger Lösung.

Wie schon erwähnt, zersetzt sich die Nitrophenyl- β -chlormilchsäure beim längeren Kochen mit Wasser; wird sie damit 2 Stunden auf 150° erhitzt, so zerfällt sie vollständig in Salzsäure, Kohlensäure und ein rothes Harz.

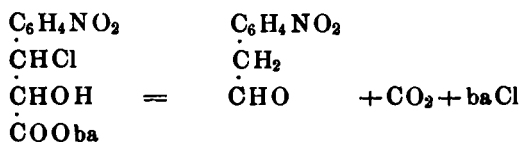
Die entsprechende α -chlormilchsäure zersetzt sich unter den gleichen Bedingungen nicht oder nur spurenweise. Dieselben Producte, wie beim Erhitzen mit Wasser, liefert die *p*-Nitrophenyl- β -chlormilchsäure, wenn sie mit Salzsäure (1.10 spec. Gewicht) 2 Stunden auf 150° erhitzt wird, während die Nitrophenyl- α -chlormilchsäure hierbei oder rascher, wenn sie bis auf 180° mit Salzsäure erhitzt wird, ohne Abspaltung von Kohlensäure in eine neue Säure übergeht, die in zolllangen, stark glänzenden Prismen krystallisirt. In kaltem Wasser so gut wie unlöslich, wird sie von kochendem etwas aufgenommen.

¹⁾ Diese Berichte XIV. 1868.

Von heissem Alkohol wird sie ziemlich leicht gelöst, beim Erkalten scheidet sie sich grösstentheils in warzenförmig verwachsenen Prismen aus. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 224°. Nach der Analyse ist sie Nitrochlorzimmtsäure, und zwar entspricht sie der von C. Müller¹⁾ dargestellten *p*-Nitrobromzimmtsäure, welche bei 205° schmilzt. Nach ihrem hohen Schmelzpunkt ist sie wohl *p*-Nitro- α -chlorzimmtsäure, die aus Nitrophenyl- α -chlormilchsäure einfach durch Wasserabspaltung entstanden ist.



Wird *p*-nitrophenyl- α -chlormilchsäures Baryum in wässriger Lösung auch längere Zeit gekocht, so findet keine wesentliche Zersetzung statt; erhitzt man dagegen die entsprechende Lösung des *p*-nitrophenyl- β -chlormilchsäuren Salzes, so beginnt schon unterhalb des Siedepunktes eine lebhaftere Kohlensäureentwicklung, die nach kurzer Zeit beendigt ist. Lässt man hierauf etwas erkalten und filtrirt von der entsandenen schwachen Trübung ab, so scheiden sich beim völligen Erkalten weisse, büschelförmig verwachsene Nadeln von *p*-Nitrophenyläthylaldehyd aus. Das Baryumsalz sersetzt sich nach folgender Gleichung²⁾:



Diese Reaction entspricht genau dem Verhalten der Phenyl- β -chlormilchsäure zu einer Lösung von kohlen-saurem Natron, wobei Kohlensäure, Chlornatrium und Phenyläthylaldehyd entsteht³⁾. Der *p*-Nitrophenyläthylaldehyd schmilzt bei 85—86° und ist in kaltem Wasser schwer, dagegen leicht in heissem löslich. Sehr leicht löst er sich in Alkohol und Aether. Er bildet eine äusserst leicht veränderliche Substanz, schon durch längeres Kochen mit Wasser wird er zersetzt. Noch leichter beim Erwärmen mit einer Lösung von kohlen-saurem Natron, wobei er in ein rothgelb gefärbtes Harz übergeht.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 212, 122.

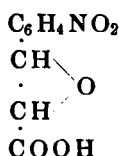
²⁾ $\text{ba} = \frac{\text{Ba}}{2}$

³⁾ Vergl. Leschhorn, Inaugural-Dissertation. Würzburg 1884. S. 23.

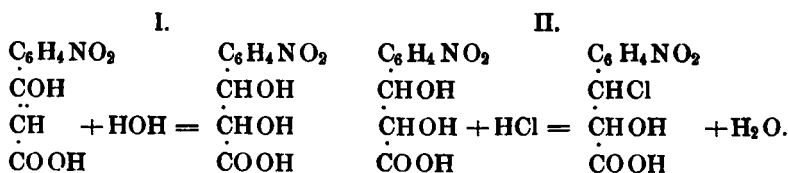
Wie schon erwähnt, geht die *p*-Nitrophenyl- α -chlormilchsäure beim Erwärmen mit der äquivalenten Menge kohlensauren Natrons glatt in nitrierte Phenylxyacrylsäure über; letztere entsteht nicht, wenn man Nitrophenyl- β -chlormilchsäure in gleicher Weise behandelt.

Hierbei findet dieselbe Reaction statt, wie beim Kochen des Barytsalzes. Der entstandene Aldehyd wird aber sogleich von dem kohlensauren Natron zersetzt, und es entsteht als einziges Reactionsproduct eine in der Wärme flüssige, beim Erkalten harzartig erstarrende Verbindung. Während also die *p*-Nitrophenyl- β -chlormilchsäure beim Erwärmen mit kohlensaurem Natron keine Nitrophenylxyacrylsäure gibt, geht sie quantitativ in diese über, wenn sie mit alkoholischem Kali behandelt wird. Die so erhaltene Nitrophenylxyacrylsäure stimmt in allen ihren Eigenschaften, sowie in ihren Salzen überein mit der aus der *p*-Nitrophenyl- α -chlormilchsäure dargestellten.

Da nun aus *p*-Nitrophenyl- α - und β -chlormilchsäure ein und dieselbe Nitrophenylxyacrylsäure entsteht und da ferner die aus der α -gechlorten Milchsäure erhaltene Nitrophenylxyacrylsäure in die β -gechlorte Nitrophenylmilchsäure überführbar ist, so kann ihr nur nachstehende Constitution zukommen:



Sie ist demnach analog zusammengesetzt wie die Glycidsäure der Fettreihe und kann als *p*-Nitrophenylglycidsäure bezeichnet werden. Es verhalten sich also auch die gechlorten *p*-Nitrophenylmilchsäuren zu alkoholischem Kali wie die gechlorten Milchsäuren der Fettreihe. Zwar könnte noch der Einwurf erhoben werden, dass die oben erwähnte *p*-Nitrophenyl- β -chlormilchsäure auch aus der nitrierten β -Hydroxymilchsäure sich bilden könne, indem nämlich diese zunächst unter dem Einfluss von Salzsäure in die *p*-Nitrophenylglycerinsäure übergeht und diese dann in die oben beschriebene Nitrophenyl- β -chlormilchsäure verwandelt wird, wie es folgende Gleichungen veranschaulichen:



Dieser Einwand ist aber bedeutungslos, da *p*-Nitrophenylglycerinsäure in gleicher Weise wie Nitrophenylglycidsäure mit Chlorwasserstoff

behandelt keine gechlorte Säure giebt, ja selbst bei längerem Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° unverändert bleibt.

Die *o*-Nitrophenyloxyacrylsäure, welche zuerst Baeyer¹⁾ darstellte, verhält sich zu Chlorwasserstoff ganz entsprechend wie die Paraverbindung. Man erhält sie nicht nur beim Behandeln von *o*-Nitrophenylchlormilchsäure mit alkoholischem Kali, sondern auch wenn letztere mit der äquivalenten Menge von Natriumcarbonat in wässriger Lösung erhitzt wird. Morgan²⁾ bekam bei der Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf eine ätherische Lösung von *o*-Nitrophenylchlormilchsäure das schwer lösliche Ammoniaksalz einer Säure, die er für *o*-Nitrophenylglycerinsäure hält, obgleich ihr Schmelzpunkt (94°) niedriger liegt als jener der Phenylglycerinsäure (143—144°). Die so erhaltene Säure ist nicht anderes als *o*-Nitrophenyloxyacrylsäure mit einem Molekül Krystallwasser, die natürlich dieselbe Zusammensetzung hat wie *o*-Nitrophenylglycerinsäure:



Beim Stehen über Schwefelsäure verliert sie das Krystallwasser und geht in die bei 108° schmelzende wasserfreie Säure über, aus welcher durch Umkrystallisiren aus Wasser wieder die bei 94° schmelzende Säure erhalten wird.

Die Vereinigung von Chlorwasserstoff und *o*-Nitrophenyloxyacrylsäure findet noch energischer wie bei der entsprechenden Paraverbindung statt. Die dadurch entstandene *o*-Nitrophenyl- β -chlormilchsäure unterscheidet sich schon durch ihre physikalischen Eigenschaften sehr wesentlich von der *o*-Nitrophenyl- α -chlormilchsäure, aus welcher die *o*-Nitrophenyloxyacrylsäure erhalten wurde. Während nämlich die α -gechlorte Säure aus einem Gemisch von Aether und Petroleumäther in schönen, tafelförmigen Krystallen sich ausscheidet, krystallisirt die β -gechlorte aus einem solchen Gemisch in büschelförmig verwachsenen Nadeln. Erstere schmilzt bei 121—122°, letztere bei 125—126°, wobei auch theilweise Zersetzung eintritt. Die *o*-Nitrophenyl- β -chlormilchsäure wird schon bei längerem Kochen mit Wasser zersetzt, wobei ein Geruch auftritt, der sehr an Phenyläthylaldehyd erinnert und jedenfalls vom entstandenen *o*-Nitrophenyläthylaldehyd herrührt.

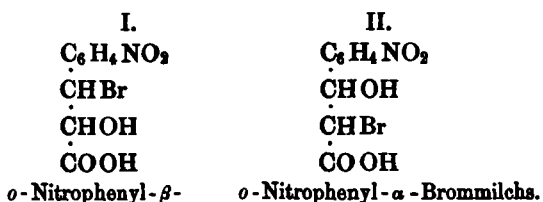
Aus der *o*-Nitrophenyl- β -chlormilchsäure erhält man mit alkoholischem Kali wieder dieselbe *o*-Nitrophenyloxyacrylsäure, wie aus der entsprechenden α -gechlorten Säure.

Wie zu Chlorwasserstoff so verhält sich die *o*-Nitrophenyloxyacrylsäure ohne Zweifel auch zu Bromwasserstoff. Dieses Verhalten

¹⁾ Diese Berichte XIII, 2262.

²⁾ Diese Berichte XVII, 219.

wurde schon von Morgan studirt. Er erhielt dabei eine Nitrophenylbrommilchsäure, welche er für identisch hielt mit der *o*-Nitrophenyl- α -brommilchsäure, aus der er die nitrirte Phenylxyacrylsäure darstellte, obgleich die Schmelzpunkte beider Verbindungen um 10—12° verschieden sind. Nach den obigen Mittheilungen entsteht aber hiebei jedenfalls *o*-Nitrophenyl- β -brommilchsäure, die mit der α -gebromten isomer ist, wie es nachstehende Formeln veranschaulichen:



Hiernach ist auch die Verschiedenheit in den Schmelzpunkten leicht verständlich.

Nach diesem Verhalten muss die *o*-Nitrophenylxyacrylsäure ebenso constituirt sein wie die entsprechende Paraverbindung. Beide sind keine nitrirten β -Hydroxyzimmtsäuren, sondern wahre Glycidsäuren, welche der Glycidsäure der Fettreihe und ihren Homologen entsprechen. Kommt der Glaser'schen Phenylxyacrylsäure wirklich die für sie von Pöchl aufgestellte Constitution zu, so verhalten sich die nitrirten Phenylchlormilchsäuren wesentlich anders zu alkoholischem Kali als die nicht nitrirte Säure. Ausführlichere Mittheilungen werden seinerseits in Liebigs Annalen folgen.

München, den 26. September 1886.

564. T. Sandmeyer: Ueber die Einwirkung von Imidokohlensäureester auf aromatische Orthoverbindungen.

(Eingegangen am 1. Octbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie leicht sich die Imidgruppe des Imidokohlensäureesters durch substituirte Ammoniakreste ersetzen lässt, habe ich schon in meiner Mittheilung¹⁾ über denselben an zwei Beispielen gezeigt; doch waren die erhaltenen Körper nicht einheitlich und wegen ihrer Zersetzlichkeit weiterer Reinigung unzugänglich. Der immer zu gross gefundene Stickstoffgehalt liess vermuthen, dass noch zum Theil eine

¹⁾ Diese Berichte XIX, 866.