

662. J. Plöchl: Ueber Phenylglycidsäure.

[Dritte Abhandlung¹⁾.]

(Eingegangen am 10. December.)

In einer früheren Mittheilung über diesen Gegenstand setzte ich die Gründe auseinander, welche mich bestimmten, die aus der Benzoylimidozimmtsäure stammende Oxydsäure als die wahre Phenylglycidsäure und die bisher dafür gehaltene Glaser'sche Phenylxyacrylsäure als β -Hydroxyzimmtsäure anzusprechen.

In jüngster Zeit sind nun wiederum einzelne Thatsachen bekannt geworden, welche mit dieser Anschauung im Widerspruch zu stehen scheinen, und selbst bei einem vorurtheilsfreien Fachgenossen Zweifel an der Richtigkeit meiner Angaben aufkommen lassen könnten.

Es scheint mir deshalb geboten, weitere Erfahrungen über diese Oxydsäure, die ich in der Zwischenzeit gelegentlich gemacht habe, schon jetzt mitzutheilen, zumal auch von anderer Seite eine Bearbeitung dieses Gebietes in Angriff genommen worden ist.

Die beiden Nitrophenylxyacrylsäuren der Ortho- und Parastellung sind schon seit einigen Jahren bekannt.

v. Baeyer²⁾ hat erstere nach Glaser's Vorgang aus der entsprechenden Nitrophenylchlormilchsäure mittelst alkoholischem Kali dargestellt, während letztere zuerst von Erlenmeyer³⁾ als Nebenproduct bei der Darstellung der *p*-Nitrophenylchlormilchsäure aus zimmtsäurem Natrium und unterchloriger Säure erhalten wurde.

Jüngst hat Lipp⁴⁾ dieselbe auch aus den beiden Nitrophenylchlormilchsäuren mittelst alkoholischem Kali gewonnen.

Die erwähnten beiden Oxydsäuren der aromatischen Reihe zeigen nun in jeder Hinsicht das gleiche Verhalten wie die Glycidsäure der Fettreihe, und ist es durch die Lipp'sche Untersuchung sicher festgestellt, dass sie auch analog constituirt sind wie diese, d. h. dass sie die nitrirten Phenylglycidsäuren repräsentiren.

Die Glaser'sche Phenylxyacrylsäure, welche auf demselben Wege, um nicht zu sagen, nach dem gleichen Reactionsmechanismus erhalten wird, wie die oben genannten Glycidsäuren, habe ich entgegen der Erlenmeyer'schen Anschauung, welcher sie als diesen gleich constituirt auffasst, als β -Hydroxyzimmtsäure angesprochen und diese Annahme auch zu beweisen gesucht.

Lipp setzt auf Grund der bei seiner eben erwähnten Untersuchung erzielten Resultate Zweifel in die Richtigkeit dieser Ansicht indem er sagt:

¹⁾ Diese Berichte XII, 2815 (Erste Abhandlung).

²⁾ Diese Berichte XIII, 2262.

³⁾ Diese Berichte XIV, 1868.

⁴⁾ Diese Berichte XIX, 2643.

»Kommt der Glaser'schen Phenylxyacrylsäure wirklich die für sie von Plöchl aufgestellte Constitution zu, so verhalten sich die nitrirten Phenylchlormilchsäuren wesentlich anders zu alkoholischem Kali als die nicht nitrirten.«

Dieser nicht ganz ungerechtfertigt erscheinende Einwurf Lipp's verliert durch folgende experimentelle Thatsachen seine Bedeutung.

Paranitrobenzaldehyd condensirt sich mit Hippursäure bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid zu einem dem früher beschriebenen Benzoylimidozimmtsäureanhydrid ganz ähnlichen gelben Körper. Wie nun jenes durch Einwirkung von Salzsäure bei 120—130° zu einer neuen Oxysäure der wahren Phenylglycidsäure führte, so stand zu erwarten, dass auch dieser bei gleicher Behandlung Paranitrophenylglycidsäure liefern musste.

Da aber diese nach Lipp's Untersuchung mit der grössten Leichtigkeit Salzsäure anlagert und ferner die so entstandene Nitrophenylchlormilchsäure bei höherer Temperatur in Kohlensäure Salzsäure und einen braunrothen von ihm nicht näher untersuchten Körper zerfällt, so musste man die erwähnte Nitrophenylchlormilchsäure oder eventuell deren Spaltungsproducte, wenn nämlich die Zersetzungstemperatur der Nitrobenzoylimidozimmtsäure mit dem Zufall der Nitrophenylchlormilchsäure zusammenfällt, auch bei der Einwirkung von Salzsäure auf das neue Anhydrid constatiren können, falls die von mir diesen Körpern beigelegte Constitution Anspruch auf Richtigkeit machen kann.

Durch Erhitzen dieses Anhydrids mit rauchender Salzsäure geht es zunächst in die entsprechende farblose *p*-Nitrobenzoylimidozimmtsäure über, welche bei Wassertemperatur nicht weiter verändert wird. Steigert man jedoch die Temperatur auf 120—130°, so findet alsbald tiefer greifende Zersetzung statt; der Röhreninhalt bräunt sich und scheidet einen braunrothen amorph aussehenden Körper ab. Das Rohr öffnet sich mit mächtigem Kohlensäuredruck. Durch Waschen mit Alkohol kann der braunrothe Körper von der anhaftenden Benzoösäure befreit werden, da er in diesem Mittel in der Kälte wenig löslich ist. Mein Freund Lipp stellte mir nun eine Probe seiner *p*-Nitrophenylglycidsäure gefälligst zur Verfügung und ich konnte unter seinen Augen constatiren, dass die Zersetzungsproducte dieser mit rauchender Salzsäure unter den gegebenen Bedingungen wie oben die gleichen sind.

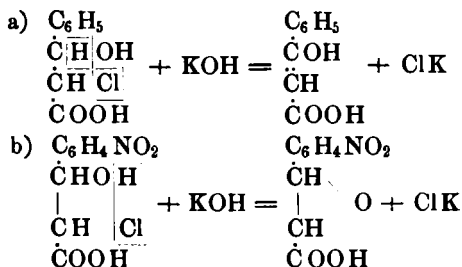
Der braunrothe Körper ist schwer löslich in Alkohol, giebt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung, verhält sich somit ganz ähnlich dem Zersetzungsproduct der Phenylglycidsäure aus Benzoylimidozimmtsäure, welches ich früher beschrieben und als ein polymeres Phenyläthylenoxyd erkannt habe.

Es unterliegt also keinem Zweifel, dass durch die Zersetzung der *p*-Nitrobenzoylimidozimmtsäure unter den angegebenen Bedingungen mit concentrirter Salzsäure in erster Linie die *p*-Nitrophenylglycid-säure Lipp's, dann daraus die entsprechende Chlormilchsäure und als Zersetzungsproduct dieser ein (polymeres) Nitrophenyläthylenoxyd entstanden ist.

Auch sei erwähnt, dass es mir gelungen ist, durch Zersetzung der Paranitrobenzoylimidosäure mit Schwefelsäure in sehr geringer Menge die Lipp'sche Nitrophenylglycerinsäure zu erhalten.

Aus diesem Versuche geht unzweifelhaft hervor, dass die nitrirten Phenylchlormilchsäuren in der That sich zu alkoholischem Kali anders verhalten als die nicht nitrirte, d. h. dass die Glaser'sche Phenylxyacrylsäure weiter nichts ist als β -Hydroxyzimmtsäure, während die durch Spaltung der Benzoylimidozimmtsäure entstandene Oxysäure die Phenylglycidsäure ist.

Die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus den beiden Chlormilchsäuren, der nitrirten und nicht nitrirten, erfolgt also im folgenden Sinne:



Die Thatsache, dass der Eintritt der Nitrogruppe in den Benzolkern die Reactionen der Seitenkette oft wesentlich modificirt, ist übrigens meines Wissens nicht mehr neu.

So erhielt C. Müller¹⁾ aus Para- und Orthonitrophenyldibrompropionsäure bezw. deren Ester durch Einwirkung von Wasser unter Abspaltung der Bromatome die Para- und Orthonitrozimmtsäure zurückgebildet, während bekanntlich die nicht nitrirte Phenyldibrompropionsäure bezw. deren Ester unter den gleichen Bedingungen Phenylbrommilchsäure liefert.

v. Baeyer²⁾ und Drewsen und v. Baeyer³⁾ und Becker konnten nach der Claisen'schen Condensation aus Ortho- bezw. Paranitrobenzaldehyd und Aceton in beiden Fällen das aldolartige Product, nämlich das Methylketon der Ortho- bezw. Paranitrophenylmilchsäure

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 212, 148.

²⁾ Diese Berichte XV, 2856.

³⁾ Diese Berichte XII, 1968.

isoliren, während nach Claisen¹⁾ aus Bittermandelöl in Aceton unter denselben Bedingungen unter Wasserabspaltung das Benzylidenaceton entsteht.

Eine ausführliche Beschreibung der bei der Condensation des *p*-Nitrobenzaldehyds mit Hippursäure erhaltenen Körper, sowie der aus dem Metanitrobenzaldehyd erhältlichen Verbindungen werde ich später der Gesellschaft vorlegen.

Dem von A. Lipp gegen meine Auffassung der Phenylglycid-säure erhobenen Einwurf geht ein anderer voran, der, wie ich glaube, weit weniger gewichtig ist.

Erlenmeyer jun. nämlich geht in einer vorläufigen Mittheilung²⁾ auf die erwähnte Streitfrage über die Constitution der Glaser'schen Phenylxyacrylsäure und meiner neuen Oxysäure ein. Derselbe hielt die von mir angenommene Structur der letzteren für nicht genügend begründet. Er spricht meine Oxysäure im Sinne der ihm von Erlenmeyer sen. überkommenen Ideen als Phenylpyrotraubensäure an und bezweifelt auch die Richtigkeit meiner Angaben über die Natur aller anderen bei dieser Gelegenheit untersuchten Körper, und zwar einzig und allein aus dem Grunde, weil er meinen Anschauungen und Auseinandersetzungen über die Constitution dieser Körper nicht beipflichten kann.

Zum Schluss endlich erwähnt er, dass es ihm gelungen sei, von meiner Oxysäure eine Phenylhydrazin-, Hydroxylamin-Verbindung und die Thiophenreaction zu erhalten.

Was nun diese Thatfachen anlangt, so bemerke ich, dass ich eine Phenylhydrazin- und Anilin-Verbindung schon vor zwei Jahren dargestellt habe, ohne dass ich dadurch in die Versuchung gekommen wäre, die für die Oxysäure aufgestellte Constitution aufzugeben, da mir nicht entgangen ist, welcher Werth derartigen Reactionen beizulegen ist, wenn keine anderen maassgebenderen Gründe für die Aldehyd- oder Keton-Natur eines Sauerstoffatoms beigebracht werden können³⁾.

Ausser dem im Vorstehenden gebrachten unwiderlegbaren Nachweis, dass die neue Oxysäure aus der Benzoylimidozimmtsäure die wahre Phenylglycidsäure und die Glaser'sche Phenylxyacryl- β -Hydroxyszimmtsäure ist, mögen noch folgende Gründe in Erwägung gezogen werden, welche sämmtlich eine andere Deutung dieser Verhältnisse ausschliessen.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2270.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2576.

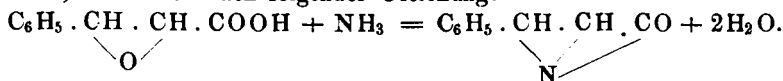
³⁾ Die von Erlenmeyer jun. erhobenen Einwände finden in Nachfolgendem ihre Widerlegung. Da Erlenmeyer jun. sich die Untersuchung meiner Oxysäure und der übrigen einschlägigen Verbindungen vorbehält, bemerke ich gleichzeitig ausdrücklich, dass meine Arbeiten über diese Körperklasse noch keineswegs abgeschlossen sind.

1. Die Oxysäure aus der Benzoylimidozimtsäure zersetzt sich bei längerem Liegen an feuchter Luft; es tritt Bittermandelöl auf (leicht nachweisbar als Benzoëssäure) und es entsteht eine andere noch nicht näher untersuchte Säure. Wie könnte Bittermandelöl aus der Oxysäure entstehen, wenn sie nicht Phenylglycidsäure, sondern wie Erlenmeyer meint, Phenylpyrotraubensäure wäre?

2. Die Phenylglycidsäure liefert als Zersetzungsproduct mit Salzsäure bei höherer Temperatur einen bei 171° schmelzenden Körper, der nichts anderes ist als ein polymeres Phenyläthylenoxyd.

Phenylpyrotraubensäure könnte unter diesen Umständen nur den von Erlenmeyer und Lipp erhaltenen bei 102° schmelzenden polymeren Phenyläthylaldehyd geben.¹⁾

3. Das Einwirkungsproduct von Ammoniak auf meine Oxysäure, welches früher nur flüchtig erwähnt und als Phenyl-Amidomilchsäure angesehen wurde, hat die Zusammensetzung C_9H_7NO und ist weiter nichts als das Anhydrid der bisher vergeblich gesuchten Imidozimtsäure, entstanden nach folgender Gleichung:



Wie ersichtlich, ist dieser Körper der erste Repräsentant einer Klasse von theoretisch möglichen Verbindungen, in denen das Stickstoffatom mit 3 verschiedenen Kohlenstoffatomen, die unter sich zusammenhängen, verbunden ist.

Weitere Studien über diesen Körper, sowie über das bei der Condensation des Benzaldehyds mit Hippursäure immer auftretende Nebenproduct bleiben vorbehalten.

Bei der soweit gehenden Einwirkungsweise des Ammoniaks auf die Phenylglycidsäure ist es wohl verständlich, dass auch primäre Aminbasen wie Phenylhydrazin, Hydroxylamin und Anilin mit der Säure in Reaction treten.

Wenn auch die durch Zersetzung der Benzoylimidozimtsäure entstandene Oxysäure, also die wirkliche Phenylglycidsäure nicht fähig ist, die Bestandtheile von Halogenwasserstoff oder Wasser anzulagern, eine Eigenschaft, welche den bisher bekannten Glycidsäuren, wie es scheint, nicht fehlt, so deuten doch hauptsächlich zwei Umstände auf die grosse Beweglichkeit dieses glycidförmig gebundenen Sauerstoffatoms.

1. Die leichte Zersetzlichkeit der Säure beim Liegen an feuchter Luft, indem Bittermandelöl entsteht und zwar neben einem noch nicht näher untersuchten Körper.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 303.

2. Die Ueberführbarkeit der Phenylglycidsäure in Phenylpyrotraubensäure.

Behandelt man nämlich die Phenylglycidsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur, so findet wie schon früher erwähnt, keine Anlagerung von Bromwasserstoff, wohl aber eine Umlagerung statt.

Nach mehrtägigem Stehen hat sich die Phenylglycidsäure völlig verändert und ich zweifle nicht mehr daran, dass die daraus auf diesem Wege erhaltene neue Säure die längst gesuchte Phenylbrenztraubensäure ist.

Die neue Säure lässt sich im Gegensatz zur Phenylglycidsäure aus heissem Wasser, worin sie leicht löslich ist, in schönen Tafeln krystallisirt erhalten. Sie schmilzt um 5—6° höher als die Glycidsäure, nämlich bei 160—161°. Sie zeigt auch noch wie diese die eisengrünende Reaction. Hierdurch dürfte auch die Thiophenreaction ihre Erklärung finden.

Wiewohl ich mit der genaueren Untersuchung dieser Säure noch beschäftigt bin, glaubte ich diese Thatsache schon heute mittheilen zu müssen, hauptsächlich um mir eine ungestörte Bearbeitung dieses Gebietes, nämlich der isomeren Oxysäuren der Zimmtsäure zu sichern. Dann aber glaube ich auch, dass diese Zeilen vielleicht eher als die früheren Auseinandersetzungen dazu angethan sind, die Herren Erlenmeyer sen. und jun. von der Richtigkeit meiner Anschauungen zu überzeugen.

München, den 8. December 1886.

Organisches Labor. d. techn. Hochschule.

663. Ad. Claus und O. Schmidt: Ueber β -Naphthol- β -disulfonsäure.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 15. December.)

Im Anschluss an die früheren¹⁾ Arbeiten, in denen für die Monosulfonsäuren der beiden Naphthole der Stellungsnachweis mittelst der Phosphorpentachloridreaction im Ganzen leicht geführt werden konnte, haben wir es unternommen, auf dem gleichen Wege der Definirung der Disulfonsäuren des β -Naphthols näher zu treten. — Für

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1477 — XV, 312 — XVIII, 2924 und 3154.