

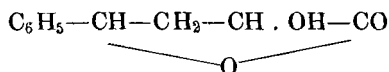
645. Ferd. Tiemann: Ueber Phenyl- $\alpha$ -oxycrotonsäure.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCLXXI; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Eine Substanz, deren weitere Untersuchung nach verschiedenen Richtungen Interesse bietet, ist die von K. U. Matsumoto<sup>1)</sup> zuerst dargestellte und im hiesigen Institut von G. Peine<sup>2)</sup> näher charakterisirte Phenyl- $\alpha$ -oxycrotonsäure,  $C_6H_5CH_2.CH:CH.OH.CO_2H$ , welche nach dem von Peine angegebenen Verfahren sich aus dem gut krystallisirenden Cyanhydrin des Zimtaldehyds unschwer in beliebigen Mengen in wohlausgebildeten Krystallen rein erhalten lässt.

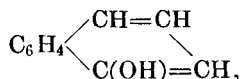
A. Pinner<sup>3)</sup> hat aus dem Cyanhydrin des Zimtaldehyds Phenylcrotononitrilbarnstoff  $C_6H_5CH:CH.CH \begin{matrix} \text{CN} \\ \text{NH} \end{matrix} \cdot CO.NH_2$  und Styrylhydantoïn  $C_6H_5CH:CH.CH \begin{matrix} \text{CO-NH} \\ \text{NH-CO} \end{matrix}$  dargestellt. Beide Verbindungen, sowie das aus der zuletzt genannten, durch Atomumlagerung leicht erhältliche Styrylpseudohydantoïn  $C_6H_5CH:CH.CH \begin{matrix} \text{CO.NH} \\ \text{O-C:NH} \end{matrix}$  stehen zu der Phenyl- $\alpha$ -oxycrotonsäure in naher Beziehung und sind von A. Pinner und A. Spilker<sup>4)</sup> genau untersucht worden.

Nach den von R. Fittig und seinen Schülern bei den bekannten Arbeiten über ungesättigte organische Säuren gemachten Erfahrungen muss die Phenyl- $\alpha$ -oxycrotonsäure leicht in ein Oxy- $\gamma$ -lacton von der Formel:



umzuwandeln sein.

Die Phenylisocrotonsäure  $C_6H_5.CH:CH.CH_2.CO_2H$  liefert unter Wasserabspaltung  $\alpha$ -Naphthol



wenn man sie schmilzt und die geschmolzene Masse fünf bis zehn Minuten lang zum Sieden erhitzt.

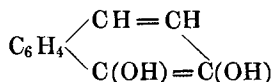
<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 1145.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 2113.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XX, 2354.

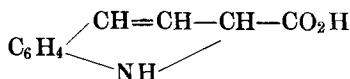
<sup>4)</sup> Diese Berichte XXII, 685.

Unter ähnlichen Bedingungen sollte die Phenyl- $\alpha$ -oxycrotonsäure in benachbartes  $\alpha\beta$ -Dioxynaphtalin

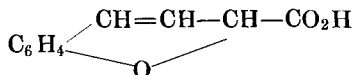


übergehen.

Durch Addition von Bromwasserstoffsäure und Brom sollten aus der Phenyl- $\alpha$ -oxycrotonsäure Bromderivate der  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -oxybuttersäure entstehen und diese durch Austausch des Broms gegen andere Atome und Atomgruppen in eine Anzahl anderer Verbindungen überzuführen sein. Möglicherweise lässt sich die *o*-Amidophenyl- $\alpha$ -oxycrotonsäure zu Dihydrochinaldinsäure



und die *o*-Oxyphenyl- $\alpha$ -oxycrotonsäure zu einem Carboxylderivat des Cumarins:



condensiren.

Wenn die doppelte Bindung in der Kohlenstoffseitenkette nach dem Carboxyl zu verschiebbar ist, was R. Fittig<sup>1)</sup> bei ungesättigten Säuren, die allerdings nicht zugleich Oxysäuren sind, in neuerer Zeit vielfach beobachtet hat, so lässt sich aus der Phenyl- $\alpha$ -oxycrotonsäure vielleicht eine  $\alpha$ -Ketonsäure von der Formel  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  erhalten.

Die Phenyl- $\alpha$ -oxycrotonsäure enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und sollte daher, wie dies für die Mandelsäure bereits nachgewiesen ist<sup>2)</sup>, in zwei entgegengesetzt optisch active Modificationen zu zerlegen sein, und ausserdem hat man mit der Möglichkeit zu rechnen, dass die Phenyl- $\alpha$ -oxycrotonsäure wie die Zimmtsäure<sup>3)</sup> in einer maleinoiden und fumaroiden Form auftritt.

Von diesen Gesichtspunkten aus hat Hr. Dr. J. Biedermann die Untersuchung der Phenyl- $\alpha$ -oxycrotonsäure auf meine Veranlassung seit längerer Zeit wieder aufgenommen. Die Arbeit des Genannten ist noch weit vom Abschlusse entfernt; da aber verschiedene Forscher ähnliche Richtungen verfolgen, habe ich es für angezeigt gehalten, im Interesse einer ungestörten und gründlichen Fortführung dieser

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 82.

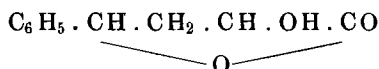
<sup>2)</sup> Lewkowitsch, diese Berichte XVI, 1565. 2721.

<sup>3)</sup> Siehe Liebermann, diese Berichte XXIII, 141. 512. 2510.

Untersuchung den derselben zu Grunde liegenden Plan zu skizziren und im Folgenden die dabei bis jetzt mit Sicherheit festgestellten Thatsachen zusammenzufassen. Ueber die Einzelheiten der in Betracht kommenden Versuche wird Hr. Dr. J. Biedermann in einer besonderen Mittheilung berichten.

Die in wohlausgebildeten, bei  $115^{\circ}$  schmelzenden, weissen Nadeln krystallisirende Phenyl- $\alpha$ -oxycrotonsäure  $C_6H_5CH:CH.CH.OH.CO_2H$  ist eine im reinen Zustande sehr beständige Verbindung, welche sich in der Luftleere unzersetzt und unter Atmosphärendruck nahezu unzersetzt destilliren lässt. Peine bereits hat beobachtet, dass bei dem Erhitzen über ihren Schmelzpunkt die Phenyl- $\alpha$ -oxycrotonsäure ein nach Cumarin riechendes Oel liefert. Dasselbe entsteht indessen nur in sehr geringer Menge, seine Eigenschaften weichen von denen des später beschriebenen Phenyl- $\alpha$ -oxy- $\gamma$ -butyrolactons sowohl, als des benachbarten  $\alpha\beta$ -Dioxy-naphthalins ( $\alpha\beta$ -Hydronaphthochinons) ab. Die bisher gemachten Beobachtungen schliessen allerdings nicht aus, dass kleine Mengen der soeben genannten Verbindungen in dem Oele vorhanden sind; die Prüfung desselben auf einzelne Bestandtheile ist vorläufig verschoben worden, um zuerst leichter erhaltbare Umsetzungsproducte der Phenyl- $\alpha$ -oxycrotonsäure näher zu charakterisiren.

Bislang ist es nicht gelungen, die Phenyl- $\alpha$ -oxycrotonsäure durch Wasserstoffzufuhr in die entsprechende  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -oxybuttersäure  $C_6H_5CH_2CH_2.CHOH.CO_2H$  überzuführen; unter der Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser wird sie, auch wenn man das gebildete Natriumhydrat sorgfältig mit verdünnter Schwefelsäure abstumpft, in die  $\alpha\gamma$ -Phenyldioxybuttersäure  $C_6H_5CH.OH.CH_2.CH.OH.CO_2H$ , bezw. nach dem Ansäuern alsbald in das entsprechende Oxy lacton



umgewandelt.

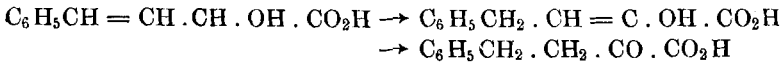
In der Phenyl- $\alpha$ -oxycrotonsäure ist das doppelt gebundene Kohlenstoffatompaar von der Carboxylgruppe durch  $CH.OH$  getrennt; eine schwierige Hydrirung ähnlich constituirter ungesättigter Säuren ist mehrfach, z. B. von Baeyer und Fittig, beobachtet worden und nach ersterem<sup>1)</sup> sind bei ungesättigten Säuren unbekannter Constitution aus einem solchen Verhalten sogar zuverlässige Rückschlüsse auf die Stellung des doppelt gebundenen Kohlenstoffatompaares im Molekül dieser Körper zu ziehen.

Die Phenyl- $\alpha$ -oxycrotonsäure wird bei kurzem Kochen mit Alkalilauge nicht verändert; dass bei längerer Einwirkung verdünnter Al-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 251, 257.

kalien die Elemente des Wassers unter Bildung von Phenyl- $\alpha\gamma$ -dioxybuttersäure aufgenommen werden, geht aus dem bereits mitgetheilten Ergebniss der mit Natriumamalgam und Wasser angestellten Versuche hervor.

Unter den bislang innegehaltenen Bedingungen sind eine Verschiebung der in der Seitenkette vorhandenen doppelten Kohlenstoffbindung und ein Wandern eines labilen Wasserstoffatoms im Sinne der Formeln:

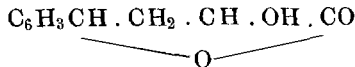


nicht zu constatiren gewesen; weitere Versuche sollen daher angestellt werden, um zu erforschen, ob eine solche Umlagerung unter besonderen Bedingungen, z. B. bei dem Erhitzen der Phenyl- $\alpha$ -oxycrotonsäure mit concentrirtem oder trockenem Alkalihydrat auf eine etwas höhere Temperatur, erfolgt.

Nach R. Fittig <sup>1)</sup> gehen die  $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren bei dem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in das damit isomere  $\gamma$ -Lacton über; es ist bemerkenswerth, dass die Phenyl- $\alpha$ -oxycrotonsäure diese Umwandlung nicht erleidet; selbst nach längerem Kochen ihrer mit Schwefelsäure angesäuerten wässerigen Lösung wurde die Phenyl- $\alpha$ -oxycrotonsäure immer unverändert und zwar beinahe quantitativ wieder gewonnen.

Die Phenyl- $\alpha$ -oxycrotonsäure geht in Berührung mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure leicht in die  $\gamma$ -Phenyl- $\gamma$ -brom- $\alpha$ -oxybuttersäure,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  über, welche bei 126° schmilzt und sich genau den von Fittig gemachten Erfahrungen entsprechend leicht durch Kochen mit Wasser oder durch Behandeln mit Sodalösung, ja selbst durch Einwirkung von Wasser und Natriumamalgam in das  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -oxybutyro- $\gamma$ -lacton umwandeln lässt. In alkalischer Lösung erfolgt selbst bei vorsichtigster Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi keine Substitution des Broms durch Wasserstoff.

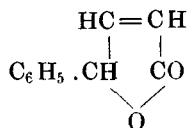
Das direct durch Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser auf Phenyl- $\alpha$ -oxycrotonsäure oder aus der  $\gamma$ -Phenyl- $\gamma$ -brom- $\alpha$ -oxybuttersäure auf die soeben erläuterte Weise leicht darstellbare  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -oxybutyro- $\gamma$ -lacton



bildet dicke weisse Nadeln, welche bei 39° schmelzen, sich unzersetzt überdestilliren lassen und in jeder Beziehung das bekannte Verhalten

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 373.

der  $\gamma$ -Lactone zeigen. Es bietet einiges Interesse, festzustellen, ob dieses Lacton durch Wasserentziehung in ein ungesättigtes Lacton von der Formel:



umzuwandeln ist; die darauf abzielenden Versuche haben bis jetzt zu keinem Resultat geführt.

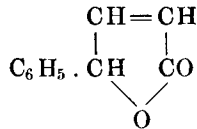
Bei Einwirkung von Phenylhydrazin geht das  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -oxybutyro- $\gamma$ -lacton leicht in das bei  $133^\circ$  schmelzende Phenylhydrazid der Phenyl- $\alpha\gamma$ -dioxybuttersäure über, welches nach der Formel  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5$  zusammengesetzt ist.

Während Bromwasserstoffsäure sich leicht an Phenyl- $\alpha$ -oxycrotonsäure addirt, konnte bislang ein gut charakterisirtes Dibromid dieser Säure nicht erhalten werden. Bei der unter Anwendung verschiedener Lösungsmittel, wie Chloroform, Schwefelkohlenstoff etc. vorgenommenen Einwirkung trat immer nach einiger Zeit Bromwasserstoffentwicklung ein, und als leicht fassbares Product der Reaction wurde die bei  $126^\circ$  schmelzende  $\gamma$ -Phenyl- $\gamma$ -brom- $\alpha$ -oxycrotonsäure erhalten. Daneben muss ein Bromsubstitutionsproduct der Phenyl- $\alpha$ -oxycrotonsäure entstanden sein. Die Versuche sind nach dieser Richtung nicht fortgesetzt worden, weil nach einer privaten Mittheilung, welche mir Hr. E. Fischer gemacht hat, die Einwirkung von Brom auf die Phenyl- $\alpha$ -oxycrotonsäure zur Zeit im Würzburger Universitäts-Laboratorium eingehend untersucht wird.

Bei dem vorsichtigen Ueberhitzen der geschmolzenen Phenyl- $\alpha$ -oxycrotonsäure bilden sich, wie schon bemerkt, nur geringe Mengen eines cumarinartig riechenden, noch nicht näher untersuchten Oeles. Es wurde daher versucht, ob sich nicht mit besserem Erfolge eine innere Condensation der Phenyl- $\alpha$ -oxycrotonsäure auf anderen Wegen bewirken lasse.

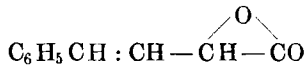
Acetylchlorid führt die Verbindung in ein bei  $118^\circ$  schmelzendes einfaches Acetylderivat von der Formel  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{O}(\text{COCH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$  über; im anderen Sinne aber wirkt Essigsäureanhydrid. Dieses spaltet aus der Phenyl- $\alpha$ -oxycrotonsäure ein Molekül Wasser unter Bildung einer wohlcharakterisirten, bei  $93^\circ$  schmelzenden Verbindung ab, welcher, nach den damit angestellten Elementaranalysen und dem mit Hilfe des Beckmann'schen, auf der Siedepunktverzögerung von Lösungen beruhenden Verfahrens wiederholt bestimmten Molekulargewicht, die einfache Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2$  zukommt. Hr. J. F. Eykman hat die Güte gehabt, das Molekulargewicht dieser Substanz durch kryoskopische, mit Auflösungen derselben in Stearinsäure

und Phenol ausgeführte Bestimmungen zu controliren und dabei Werthe erhalten, welche ebenfalls auf die soeben angegebene Formel stimmen. Anfangs glaubte ich, dass in dieser Verbindung das bereits erwähnte, hypothetische, ungesättigte  $\gamma$ -Lacton von der Formel

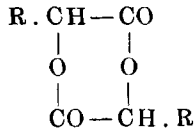


vorliege.

Die zur Aufklärung der Constitution dieses Körpers unternommenen Versuche haben indessen ergeben, dass derselbe einfach das  $\alpha$ -Lacton der Phenyl- $\alpha$ -oxycrotonsäure von der Formel:



ist. Es giebt mithin auch monomolekulare  $\alpha$ -Lactone, und ich gebrauche diesen Namen, um Verbindungen der gedachten Art von den Lactiden zu unterscheiden, welche durch Austritt von 2 Molekülen Wasser aus 2 Molekülen einer  $\alpha$ -Oxysäure entstehen und denen die allgemeine Formel:



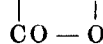
zukommt.

Ein  $\alpha$ -Lacton glaubte bereits A. Pinner<sup>1)</sup> vor mehreren Jahren durch Wasserabspaltung aus der Mesitonsäure, welche er nach der Formel:  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} : \text{CH} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$  constituirt annahm, erhalten zu

haben. Nach Anschütz und Gillet<sup>2)</sup> wird indessen die Mesitonsäure durch Salpetersäure zu Dimethylmalonsäure oxydirt, welche Umwandlung allerdings mit der obigen Formel nicht im Einklang steht. Anschütz und Gillet stellen daher für die Mesitonsäure die Formel:  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , auf und sprechen das von Pinner



dargestellte Lacton als  $\alpha$ -Dimethyl- $\gamma$ -angelicalacton  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CH} : \text{C} \cdot \text{CH}_3$



an. Diese Versuche haben mich veranlasst, auch zu erwägen, ob die

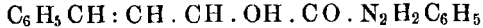
<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 579.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 247, 105.



sucht, ob sich das Phenylhydrazid und Anilid nicht in analoger Weise umlagern lassen. Allein diese Verbindungen erwiesen sich, einmal gebildet, verhältnissmässig beständig.

Dagegen wurde eine von dem bei  $154^{\circ}$  schmelzenden Phenylcrotonsäurephenylhydrazid,



völlig verschiedene Verbindung erhalten, als man äquimolekulare Mengen von Phenyl- $\alpha$ -oxycrotonsäure und Phenylhydrazin etwa sechs Stunden in alkoholischer Lösung zum Sieden erhitzte. Beim Erkalten krystallisirten büschelförmig vereinigte, weisse Nadeln, welche nicht wie das soeben erwähnte Phenylhydrazid bei  $154^{\circ}$ , sondern bereits bei  $98^{\circ}$  schmolzen. Beide Verbindungen unterscheiden sich auch dadurch von einander, dass die erstere sich bei höherer Temperatur vollständig zersetzt, während die letztere sich unzersetzt übersieden lässt.

Aus den angestellten Elementaranalysen ergab sich, dass der bei  $98^{\circ}$  schmelzende, sehr stabile Körper aus Phenyl- $\alpha$ -oxycrotonsäure und Phenylhydrazin nach der Gleichung:

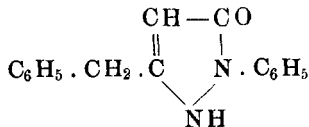


entstanden ist und mithin 1 Molekül Wasser weniger als das bei  $154^{\circ}$  schmelzende Phenylhydrazid enthält.

Durch Ermittlung der Siedepuntsverzögerung einer alkoholischen Lösung der bei  $98^{\circ}$  schmelzenden Substanz nach dem Verfahren von Beckmann wurde festgestellt, dass die Formel  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$  auch die Molekulargrösse derselben zum Ausdruck bringt.

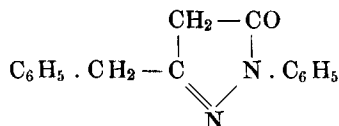
Durch Bromirung in Eisessiglösung geht sie in ein nach der Formel  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{BrN}_2\text{O}$  zusammengesetztes, bei  $145^{\circ}$  schmelzendes Bromderivat über. Erhitzt man eine alkoholische Lösung äquimolekularer Mengen von Phenyl- $\alpha$ -oxycrotonsäure und Phenylhydrazin Tage lang zum Sieden, so resultirt ein zweites, erst um  $190^{\circ}$  schmelzendes Condensationsproduct, welches in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln nahezu unlöslich ist und nur aus Eisessig umkrystallisirt werden kann. Diese Verbindung ist noch nicht näher untersucht worden.

Wenn man nun versucht, sich von der Constitution der bei  $98^{\circ}$  schmelzenden, unzersetzt destillirbaren, sehr stabilen Substanz eine Anschauung zu bilden, so bietet sich zuerst die Möglichkeit dar, dass ein in einer ersten Phase gebildetes Condensationsproduct etwa von der Formel:



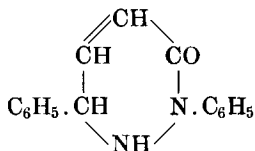


durch Verschiebung eines Wasserstoffatoms in eine pyrazolonartige Verbindung von der Formel:

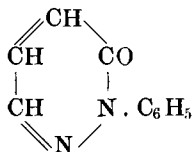


übergegangen sei; allein der bei 98° schmelzende Körper verhält sich durchaus nicht wie ein Pyrazolon und giebt zumal nicht die charakteristische blaue Farbenreaction der Phenylpyrazolone mit Eisenchlorid.

Ist aber die Substanz kein Pyrazolon, so muss für dieselbe die Formel:



in Betracht gezogen werden. Trifft diese Voraussetzung zu, so würde sie ein Dihydroderivat eines Phenylpyridazons:



sein, von welchem F. Ach<sup>1)</sup> einige Abkömmlinge dargestellt hat<sup>2)</sup>.

Nach den bislang gemachten Beobachtungen hat die letztere Auffassung die grössere Wahrscheinlichkeit für sich; die bei 98° schmelzende Verbindung soll daher vorläufig und zumal, um sie von anderen Phenylhydrazinderivaten der Phenyl- $\alpha$ -oxycrotonsäure zu unterscheiden, mit allem Vorbehalt als Diphenyldihydropyridazon bezeichnet werden.

Auf die Substitutionsproducte der Phenyl- $\alpha$ -oxycrotonsäure, welche die Substituenten im Beuzolkern enthalten, gedenke ich in einer späteren Mittheilung zurückzukommen.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 253, 44.

<sup>2)</sup> In dem derzeitigen Stadium der Untersuchung kann natürlich noch nicht discutirt werden, an welchem von den beiden in den obigen Formeln verzeichneten Stickstoffatomen die Phenylgruppe des Phenylhydrazinrestes voraussichtlich haftet.