

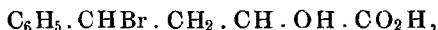
846. Joh. Biedermann: Ueber Umwandlungsproducte der Phenyl- α -oxycrotonsäure.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCLXXII; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.]

In der vorstehenden Mittheilung hat Hr. Prof. Tiemann den Plan einer Untersuchung erörtert, welche mich seit längerer Zeit beschäftigt, und einige allgemeine Ergebnisse derselben mitgetheilt.

Ich beschreibe im Folgenden die Versuche, welche zu diesen Resultaten geführt haben.

γ -Phenyl- γ -brom- α -oxybuttersäure,

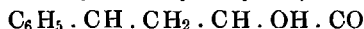


bildet sich aus der Phenyl- α -oxycrotonsäure, wenn man dieselbe in fein gepulvertem Zustande mit bei 0° gesättigter, überschüssiger, wässriger Bromwasserstoffsäure übergießt. Das Krystallpulver löst sich schnell bei kräftigem Umschütteln oder ganz gelindem Erwärmen. Ueberlässt man alsdann die Flüssigkeit längere Zeit sich selbst, so scheidet sich allmählich eine gelbe Krystallmasse ab. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder vorsichtiges Ueberschichten der Auflösung in Chloroform mit Ligroin gewinnt man die Verbindung in weissen, bei 126° schmelzenden Nadeln. Die Säure löst sich unter allmählicher Zersetzung in heissem Wasser, leicht und ohne Veränderung zu erleiden in Alkohol, Aether und Chloroform, aber nicht in Ligroin

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
C ₁₀	120	46.34	46.44	—	—
H ₁₁	11	4.25	4.33	—	—
Br	80	30.88	—	31.26	30.94
O ₃	48	18.53	—	—	—
	259	100.00.			

γ -Phenyl- α -oxybutyro- γ -lacton,



O

entsteht:

1) wenn man die γ -Phenyl- γ -brom- α -oxybuttersäure mit Wasser kocht, bis die erhaltene klare Lösung sich beim Erkalten nicht mehr trübt. Die klare Flüssigkeit wird mit Kaliumcarbonat neutralisirt und mit Aether erschöpft. Dieser hinterlässt beim Abdestilliren ein gelbliches Oel, welches, mit Kaliumcarbonat getrocknet und sodann übergesiedet, beim Stehen über Schwefelsäure allmählich erstarrt,

2) wenn man die γ -Phenyl- γ -brom- α -oxybuttersäure mit verdünnter Sodalösung erwärmt. Die anfangs erhaltene Lösung trübt sich dabei plötzlich und scheidet ein Oel ab, welches, wie oben behandelt wird,

3) wenn man die γ -Phenyl- γ -brom- α -oxybuttersäure mit Wasser übergiesst, Natriumamalgam hinzufügt, nach einiger Zeit die alkalisch gewordene Lösung mit Schwefelsäure ansäuert, mit Aether erschöpft und mit dem Aetherrückstand, wie sub 1 angegeben, verfährt. Es ist bemerkenswerth, dass in diesem Falle keine Ersetzung des Broms durch Wasserstoff stattfindet.

4) wenn man direct die Phenyl- α -oxycrotonsäure längere Zeit mit verdünnter Alkalilauge kocht, die alkalische Lösung mit Schwefelsäure ansäuert, mit Aether erschöpft und wie oben verfährt. Ich habe diese Beobachtung zumal bei der Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser auf die Phenyl- α -oxycrotonsäure gemacht, wodurch in keinem Falle eine Hydrirung derselben bewirkt werden konnte. Selbst wenn man das entstandene Natriumhydrat häufig durch hinzugesetzte Schwefelsäure neutralisirt, resultirt schliesslich das Lacton; bei längerem Kochen genügt mithin ganz verdünnte Natronlauge, um die betreffende Umwandlung herbeizuführen; ja verdünnte Alkalilauge scheint nach dieser Richtung besser als concentrirte zu reagiren, mit welcher Phenyl- α -oxycrotonsäure einige Zeit erwärmt werden kann, ohne Veränderung zu erleiden.

Durch Erhitzen ihrer wässrigen mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung wird dagegen die Phenyl- α -oxycrotonsäure nicht in das isomere γ -Lacton umgewandelt.

Das γ -Phenyl- α -oxybutyro- γ -lacton krystallisirt in breiten, bei 39° schmelzenden Nadeln, welche sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Wasser und kaum in Ligroin lösen. Die Lösungen des γ -Lactons reagiren neutral.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
C ₁₀	120	67.41	67.18	67.20	67.35
H ₁₀	10	5.62	5.91	5.75	5.85
O ₃	48	26.97	—	—	—
	178	100.00.			

γ -Phenyl- α - γ -dioxybuttersäure,



ist im freien Zustande nicht darstellbar, weil sie unter Wasserabspaltung sofort in das Lacton übergeht. Die Alkali- und Erdalkalimetaltsalze dieser Säure bilden sich bei dem Auflösen des γ -Lactons in Alkalihydraten bezw. Alkalimetallhydraten. Arbeitet man behufs Dar-

stellung des γ -Lactons in alkalischer Lösung, so geht mithin der Bildung desselben die Bildung der obigen Dioxysäure voraus. Die Erdalkalimetallsalze sind zu isoliren, indem man die Auflösung des Lactons in den Erdalkalimetallhydraten mit Kohlensäure behandelt, von den ausgeschiedenen Carbonaten abfiltrirt und das Filtrat eindampft. Das Calciumsalz lässt sich auch durch längeres Kochen des γ -Lactons mit Calciumcarbonat und Wasser erhalten.

Die Lösungen der Erdalkalimetallsalze trocknen bei dem Verdunsten zu lack- oder gummiartigen Massen ein, welche von Wasser und Alkohol leicht wieder aufgenommen werden.

In der Auflösung des Baryumsalzes ruft:

Kupferacetat einen dunkelgrünen,

Bleiacetat einen weissen, voluminösen,

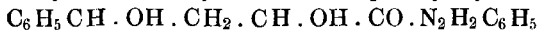
Quecksilberchlorid einen weissen, pulverigen,

Silbernitrat einen weissen, lichtbeständigen Niederschlag hervor.

Silberbestimmungen im Silbersalz:

Ber. für $C_{10}H_{11}AgO_4$	Gefunden			
Ag 35.64	35.72	35.34	35.57	35.66 pCt.

γ -Phenyl- α - γ -dioxymbuttersäurephenylhydrazid,

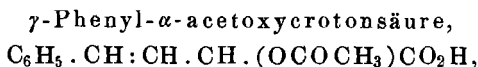


bildet sich, wenn man äquimolekulare Mengen von γ -Phenyl- α -oxybutyro- γ -lacton und Phenylhydrazin in absolut alkoholischer Lösung 6—8 Stunden zum Sieden erhitzt. Die rothgefärbte Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei. Die färbenden Verunreinigungen lassen sich durch Umkrystallisiren der Substanz aus siedendem Benzol, dem man etwas Alkohol hinzugefügt hat, leicht beseitigen. Man erhält dabei weisse, bei 133° schmelzende Nadeln, welche sich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig, besser beim Erwärmen lösen und am leichtesten von einem siedenden Gemisch aus Benzol und Alkohol aufgenommen werden.

Die Lösung der Verbindung in concentrirter Schwefelsäure ist farblos, färbt sich aber auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid rothviolett. Die Färbung verschwindet wieder auf Zusatz von Wasser. Alkalilauge zerlegt das Phenylhydrazid beim Kochen in Phenylhydrazin und γ -Phenyl- α - γ -dioxymbuttersäure.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
C_{16}	192	67.14	67.27	67.01	—
H_{18}	18	6.29	6.61	6.38	—
N_2	28	9.79	—	—	10.02
O_3	48	16.78	—	—	—
	286	100.00.			

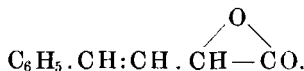


entsteht, wenn man ein Gemenge aus äquimolekularen Mengen von gut getrockneter Phenyl- α -oxycrotonsäure und Acetylchlorid auf dem Wasserbade erhitzt, solange noch Salzsäuredämpfe entweichen. Das beim Erkalten erstarrende Reactionsproduct wird abgesaugt und wiederholt aus Eisessig umkrystallirt. Man erhält es auf diese Weise in hellgelb gefärbten, bei 118° schmelzenden Krystallnadeln, welche in kaltem Wasser, Benzol, Ligroin und Chloroform unlöslich sind und sich leicht in Alkohol und Aether, schwerer in Eisessig lösen. Alkalilauge zerlegt die Verbindung bei kurzem Aufkochen in Phenyl- α -oxycrotonsäure und Essigsäure.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₁₂	144	65.45	65.37
H ₁₂	12	5.46	5.64
O ₄	64	29.09	—
	220	100.00.	

γ -Phenylcroton- α -lacton,



Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Phenyl- α -oxycrotonsäure gestaltet sich wesentlich verschieden von der des Acetylchlorids auf die nämliche Verbindung. Das erstere Agens spaltet einfach Wasser ab und führt die Phenyl- α -oxycrotonsäure in ein gut krystallisirendes α -Lacton über. Gleichzeitig bilden sich kleine Mengen eines cumarinartigen Oeles, dessen Auftreten ich wiederholt auch bei dem Ueberhitzen geschmolzener Phenyl- α -oxycrotonsäure beobachtet habe und mit dessen Untersuchung ich noch beschäftigt sind.

Das erwähnte α -Lacton lässt sich unschwer auf folgendem Wege erhalten.

Gut getrocknete Phenyl- α -oxycrotonsäure wird mit Essigsäureanhydrid, von welchem man etwas mehr als die äquimolekulare Menge anwendet, etwa 5 Stunden am Luftkühler zum Sieden erhitzt. Der beim Erkalten erhaltene Krystallbrei wird gut abgepresst; das erwähnte, cumarinartig riechende Reactionsproduct geht dabei in das abgepresste Oel über. Ein Theil desselben haftet aber auch den gebildeten Krystallen hartnäckig an, welche behufs Reindarstellung wiederholt aus siedendem Eisessig umkrystallisirt werden müssen. So dargestellt bildet das γ -Phenylcroton- α -lacton hellroth gefärbte, bei 93° schmelzende Blättchen, welche in kaltem Wasser, Benzol, Chloroform

und Ligroïn nahezu unlöslich sind, sich schwer in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und kochendem Eisessig lösen. Eisenchlorid ruft in der heissen wässrigen Lösung der Verbindung einen rothen Niederschlag hervor, welcher auf Zusatz von wenig Natriumcarbonat mit grüner Farbe in Lösung geht. Durch Alkalilauge wird das α -Lacton nahezu quantitativ in die Phenyl- α -oxycrotonsäure zurückverwandelt, und nur eine sehr geringe Menge des α -Lactons wird dabei verharzt.

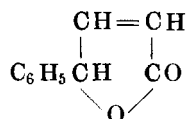
Die folgenden analytischen Zahlen zeigen, dass das beschriebene Reactionsproduct aus der Phenyl- α -oxycrotonsäure durch Austritt eines Moleküls Wasser entstanden ist.

	Theorie		Versuch		
C ₁₀	120	75.00	74.55	74.58	74.78
H ₈	8	5.00	5.41	5.28	5.10
O ₂	32	20.00	—	—	—
	160.				

Man könnte sich vorstellen, dass bei der obigen Reaction eine Verschiebung der Hydroxylgruppe erfolgt und das Lacton durch Wasser-
austritt aus einer Phenyl- γ -oxycrotonsäure,



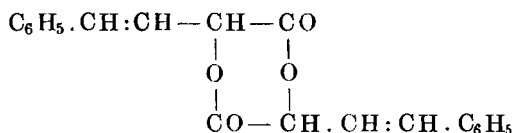
entstanden und also nach der Formel:



zusammengesetzt sei.

Diese Annahme ist auszuschliessen, weil bei der Behandlung des Lactons mit Alkalilauge die Phenyl- α -oxycrotonsäure regenerirt wird.

Ich habe daher zunächst die obige Verbindung als das Lactid der Phenyl- α -oxycrotonsäure angesprochen, welchem die Formel



zukommen würde.

Um über die Molekulargrösse der Substanz Aufschluss zu erhalten, wurde zunächst versucht, nach Raoult die Gefrierpunktniedrigung von Eisessiglösungen der Substanz zu ermitteln. Merkwürdiger Weise erhielt ich dabei ganz unregelmässige und namentlich viel zu niedrige Werthe, welche auf keine von den im vorliegenden Falle in Betracht zu ziehenden Formeln stimmten.

Hr. J. F. Eykmann in Amsterdam hat es gütigst übernommen, das γ -Phenylcroton- α -lacton und einige andere Abkömmlinge der Phenyl- α -oxycrotonsäure, welche bei der mit Eisessiglösungen ausgeführten kroskopischen Molekulargewichtsbestimmung Unregelmäßigkeiten zeigten, von Neuem nach dieser Richtung zu untersuchen und, wie Hr. Prof. Tiemann bereits mitgetheilt hat, bei dem Arbeiten mit Stearinsäure und Phenollösungen Werthe erhalten, welche mit der Formel $C_{10}H_8O_2$ vollkommen im Einklang stehen.

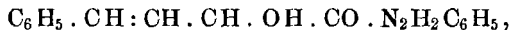
Ich selbst ging dazu über, nach dem Beckmann'schen Verfahren die Siedepunktverzögerungen alkoholischer Lösungen der Substanz zu ermitteln. Aus den dabei beobachteten Zahlen ergibt sich die Molekulargröße des Körpers wie folgt:

	Berechnet für das α -Lacton	Berechnet für das Lactid	Gefunden	
			I.	II.
	160	320	177	183

Nach diesen Ergebnissen und seinem chemischen Verhalten muss das bei 93° schmelzende innere Anhydrid der Phenyl- α -oxycrotonsäure als γ -Phenylcroton- α -lacton angesprochen werden.

Das γ -Phenylcroton- α -lacton lässt sich leicht in das Phenylhydrazid, Anilid und Amid der Phenyl- α -oxycrotonsäure überführen.

γ -Phenyl- α -oxycrotonsäurephenylhydrazid,



bildet sich, wenn man äquimolekulare Mengen von dem soeben beschriebenen α -Lacton und Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung ein bis zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die bei dem Verdunsten des Alkohols resultirende Krystallmasse wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle in weissen, bei 154° schmelzenden Nadeln gewonnen. Die Verbindung zersetzt sich vollständig bei dem Erhitzen über ihren Schmelzpunkt, wird durch Alkalihydrat und Baryumhydrat in Phenylhydrazin und Phenyl- α -oxycrotonsäure gespalten, ist unlöslich in Wasser, Benzol, Ligroin und wird von siedendem Alkohol und Aether aufgenommen. Auch concentrirte Schwefelsäure löst die Substanz ohne Zersetzung, Wasser fällt sie aus dieser Lösung unverändert wieder aus.

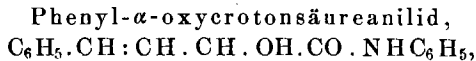
Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch			
C_{16}	192	71.65	71.31	71.46	—	—
H_{16}	16	5.97	5.85	5.98	—	—
N_2	28	10.44	—	—	10.82	10.61
O_2	32	11.94	—	—	—	—
	<u>268</u>	<u>100.00</u>				

Aus den nach Beckmann ermittelten Siedepunktverzögerungen alkoholischer Lösungen ergibt sich die Molekulargrösse der beschriebenen Verbindung, wie folgt:

Berechnet	Gefunden	
für $C_{16}H_{16}N_2O_2$	I.	II.
268	289	307

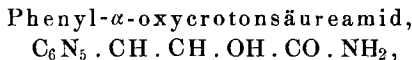
Das Phenylhydrazid der Phenyl- α -oxycrotonsäure lässt sich in geringer Ausbeute auch erhalten, wenn man, der Vorschrift von E. Fischer ¹⁾ folgend, ein Gemisch aus 1 Theile Phenyl- α -oxycrotonsäure, 3 Theilen Phenylhydrazin, 3 Theilen 50 procentiger Essigsäure und 10 Theilen Wasser 4—5 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Bei dem Verdunsten des Lösungsmittels wird eine zähflüssige Masse erhalten, aus welcher durch wiederholtes Aufnehmen in Alkohol und Fällen mit Wasser die bei 154° schmelzenden Krystalle sich isoliren lassen.



bildet sich, wenn man äquimolekulare Mengen des α -Lactons und von Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung etwa eine Stunde erwärmt. Bei dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Die Krystalle werden abgesogen und mit Thierkohle aus Alkohol umkrystallisirt. Das so bereitete Anilid bildet glänzende Nadeln, welche bei 150° schmelzen, in Wasser, Benzol und Ligroïn nahezu unlöslich sind, sich aber beim Erwärmen leicht in Alkohol und Aether lösen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{16}	192	75.89	75.87	—
H_{15}	15	5.93	6.16	—
N	14	5.53	—	5.56
O_2	32	12.65	—	—
	<hr/>	<hr/>		
	253	100.00		



entsteht, wenn man in einer Verschlussflasche das fein gepulverte α -Lacton mit überschüssigem, alkoholischem Ammoniak übergiesst und die Mischung zunächst einige Tage sich selbst überlässt. Das α -Lacton löst sich dabei mit dunkelgrüner Farbe auf, welche allmählich in weinroth übergeht. Schliesslich wird die Verschlussflasche 4—5 Stunden im Wasserbade digerirt. Beim Erkalten scheidet sich gewöhnlich der

¹⁾ Diese Berichte XX, 2755.

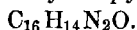
grösste Theil des gebildeten Amids in Krystallen aus, der Rest wird beim Eindampfen gewonnen. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser erhält man das Amid in weissen, fettglänzenden Nadeln, welche bei 125° zu einer blauen Flüssigkeit schmelzen. Die Verbindung wird durch Alkalien in Ammoniak und Phenyl- α -oxycrotonsäure zerlegt, löst sich in Alkohol und Aether, ist aber in Benzol, Chloroform, und Ligroïn nur spurenweise löslich.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C ₁₀	120	67.79	67.54	—
H ₁₁	11	6.22	6.41	—
N	14	7.90	—	8.11
O ₂	32	18.09	—	—
	177	100.00		

Eine eigenthümliche, auf eine innere Condensation deutende Erscheinung ist, dass das Amid zu einer blauen Flüssigkeit schmilzt und dass die wässrige Lösung des Amids sich beim Eindampfen blau färbt und blaue Krystalle absetzt. Ich habe diese Krystalle noch nicht näher untersucht, aber die Beobachtung ihrer Bildung ist Anlass gewesen, zu versuchen, ob sich Producte einer inneren Condensation nicht auch aus anderen Basen und Phenyl- α -oxycrotonsäure erhalten lassen. Die mit dem Phenylhydrazin angestellten Versuche haben zu einem bemerkenswerthen Resultate geführt.

Diphenyldihydropyridazon, ?



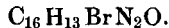
Wenn man äquimolekulare Mengen von gut getrockneter Phenyl- α -oxycrotonsäure und Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung etwa 6 Stunden am Rückflusskühler kocht, so bildet sich nicht unter Austritt von einem Moleküle Wasser das bei 154° schmelzende Phenylhydrazid der Phenyl- α -oxycrotonsäure, sondern unter Abspaltung von zwei Molekülen Wasser eine neue Verbindung, welche beim Verjagen des Alkohols in büschelförmig vereinigten Nadeln krystallisirt und welche ich aus den von Hrn. Prof. Tiemann in der vorstehenden Mittheilung erläuterten Gründen vorläufig als Diphenyldihydropyridazon glaube anzusprechen zu dürfen. Die aus Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirte Substanz bildet prachtvolle, seiden-glänzende Nadeln, welche bei 98° schmelzen, unzersetzt destillirbar sind, von Wasser, Ligroïn, Benzol und Chloroform nicht aufgenommen werden, sich dagegen leicht in heissem Alkohol und Aether lösen. Der Körper wird von Baryumhydrat nicht mehr in Phenylhydrazin und Phenyl- α -oxycrotonsäure zerlegt, sondern erleidet unter diesen Bedingungen eine anderweitige, noch nicht genügend aufgeklärte Zersetzung.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
	C ₁₆	192	76.80	76.88	76.67
H ₁₄	14	5.60	5.90	5.75	—
N ₂	28	11.20	—	—	11.28
O	16	6.40	—	—	—
	250	100.00.			

Wenn man die alkoholische Lösung von Phenyl- α -oxycrotonsäure und Phenylhydrazin mehrere Tage kocht, so entsteht eine zweite, von der soeben angegebenen verschiedene, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von starker Essigsäure, nahezu unlösliche Verbindung, welche erst um 190° schmilzt und deren genaue Untersuchung noch aussteht.

Monobromdiphenyldihydropyridazon,?



Wenn man die Auflösung des Diphenyldihydropyridazons in Eisessig mit Brom versetzt, so ruft jeder einfallende Bromtropfen einen Niederschlag hervor und die Flüssigkeit erstarrt schliesslich zu einem Brei gelbgefärbter Krystalle, welche bei 145° schmelzen. Den hierunter angeführten Analysen nach erscheinen diese Krystalle als Monobromsubstitutionsproduct des Diphenyldihydropyridazons; weitere Versuche sind erforderlich, um die Constitution dieses Körpers zu erschliessen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch				
	C ₁₆	192	58.36	58.71	58.65	—	—
H ₁₄	13	3.94	4.38	4.26	—	—	—
N ₂	28	8.51	—	—	8.85	—	—
Br	80	24.32	—	—	—	23.39	24.63
O	16	4.87	—	—	—	—	—
	329	100.00.					