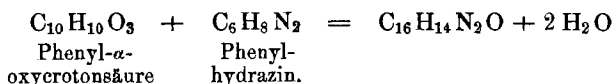


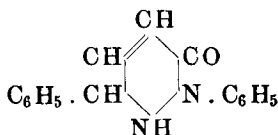
95. G. Pulvermacher: Zur Kenntniss der Phenyl- α -oxycrotonsäure.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat.; eingegangen am 2. März.]

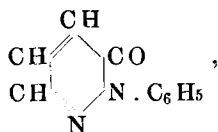
Durch die Einwirkung von Phenylhydrazin auf das α -Lacton der Phenyl- α -oxycrotonsäure erhielt Biedermann¹⁾ das γ -Phenyl- α -oxycrotonsäurephenylhydrazid $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CHO \cdot CO \cdot N_2H_2C_6H_5$, eine in weissen Nadeln krystallisirende, bei 154° schmelzende Verbindung. Anders gestaltete sich die Reaction zwischen Phenylhydrazin und der Phenyl- α -oxycrotonsäure selbst. Als Biedermann äquimoleculare Mengen dieser beiden Substanzen mehrere Stunden in alkoholischer Lösung zum Sieden erhitzte, krystallisirte aus der erkaltenden Flüssigkeit in büschelförmig vereinigten Nadelchen eine bei 98° schmelzende Verbindung, welche sich ohne Zersetzung destilliren liess und den Analysen zufolge die Zusammensetzung $C_{16}H_{14}N_2O$ besass. Diese Verbindung hatte sich durch die wechselseitige Wirkung gleicher Moleküle Phenyl- α -oxycrotonsäure und Phenylhydrazin unter Austritt von zwei Molekülen Wasser gebildet, gemäss der Gleichung:



Bei der Erörterung der Constitution des entstandenen Reactionproductes, dessen Moleculargrösse Biedermann überdies nach dem Beckmann'schen Verfahren feststellte, wurde die Vermuthung ausgesprochen, dass es sich um ein Diphenyldihydropyridazon



handeln könnte, also um ein Derivat eines Phenylpyridazons



von welchem F. Ach²⁾ einige Abkömmlinge dargestellt hat.

Da Biedermann durch den Tod an der Fortsetzung seiner Untersuchung verhindert wurde, unternahm es der Verfasser dieser Mittheilung auf Veranlassung des Hrn. Prof. F. Tiemann, einige Versuche anzustellen, um zur Aufklärung der Constitution der er-

¹⁾ Diese Berichte 25, 4079.

²⁾ Ann. d. Chem. 253, 44.

wähnten Verbindung $C_{16}H_{14}N_2O$ beizutragen. Die Ergebnisse derselben sind im Folgenden verzeichnet.

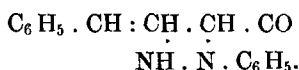
Die Angaben Biedermann's, betreffend die Darstellung der Verbindung und ihre Eigenschaften, wie Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnisse wurden vollkommen bestätigt gefunden. Nochmals ausgeführte Analysen erwiesen auch die angegebene Formel als richtig.

Analyse: Ber. Proc.: N 11.2, C 76.8, H 5.6; gef. Proc.: N 11.45, C 77.11, H 5.89.

Die Bildung derselben Verbindung wurde auch beim directen Zusammenschmelzen von Phenyl- α -oxycrotonsäure und Phenylhydrazin im Schwefelsäurebade bei 160° beobachtet. Schon nach einer Stunde war die Wasserabspaltung beendet. Aus der heissen alkoholischen Lösung des Reactionproductes schieden sich beim Erkalten reichliche Mengen der bei 98° schmelzenden Nadeln ab.

Durch das Verhalten der Verbindung $C_{16}H_{14}N_2O$ gegen Jodwasserstoffsäure und Phosphor wird indessen die oben angeführte Auffassung der Verbindung als Abkömmling des Dihydropyridazons nicht gestützt.

Der folgende Versuch spricht vielmehr dafür, die Entstehung des Körpers in der Weise zu deuten, dass das Phenylhydrazin in die beiden benachbarten Hydroxyle der Phenyl- α -oxycrotonsäure eingegriffen hat, was durch folgende Formel veranschaulicht wird:



Analog constituirte viergliedrige Ringe sind allerdings unter den Abkömmlingen des Phenylhydrazins meines Wissens bislang nicht aufgefunden worden.

Kocht man die Verbindung einige Zeit im Kölbchen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, so spaltet sie sich ziemlich glatt in Phenyl- α -oxycrotonsäure, Ammoniak und Anilin. Die einzelnen Spaltungsproducte wurden theils durch ihre charakteristischen Eigenschaften, theils durch Analysen identificirt. Auch gelingt es, wengleich weniger leicht, durch Kochen mit Kalilauge oder Barytwasser, Einwirkung heisser rauchender Salzsäure sowie kalter rauchender Bromwasserstoffsäure Phenylhydrazin abzuspalten. Jedoch tritt bei letzteren Reactionen Harzbildung auf.

Versuche, die Verbindung durch Zinn und Salzsäure zu reduciren und darin den Sauerstoff vermittelt Phosphorpentachlorid durch Chlor zu ersetzen, blieben resultatlos und ergaben unerquickliche Zersetzungsproducte.

Da es bemerkenswerth war, dass beim Kochen der Verbindung mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure die Phenyl- α -oxycrotonsäure und nicht ein Reductionsproduct derselben entstand, so schien es an-

gezeigt, das Verhalten dieser Säure selbst gegen Phosphor und Jodwasserstoffsäure bei verschiedenen Temperaturen zu prüfen. Dabei zeigte sich in der That, dass die Phenyl- α -oxycrotonsäure auch beim längeren Sieden mit genannten Agentien unverändert blieb. Erhitzt man jedoch mehrere Stunden im Einschlussrohr auf 160° , so tritt unter Aufhebung der doppelten Bindung, indem zwei Wasserstoffatome addirt werden, sowie unter Ersatz der Alkoholhydroxylgruppe durch Wasserstoff

γ -Phenylbuttersäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$,
auf.

Der Rohrinhalt, welcher eine dunkel gefärbte Harzmasse darstellte, wurde mit einem Ueberschuss von kohlen-saurem Kalk gekocht, die heiss filtrirte Lösung eingedampft, mit Salzsäure übersättigt und das Ganze mit Aether mehrfach ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des letzteren blieb ein krystallinischer Rückstand, der aus heissem Wasser umkrystallisirt werden konnte. Man erhielt so atlasglänzende Blättchen, welche durch ihren Schmelzpunkt ($47-48^{\circ}$) und Analyse sowie durch Analyse des Silbersalzes sich als γ -Phenylbuttersäure erwiesen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}O_2$ Proc.: C 73.17, H 7.31, Ag 39.85; gef. Proc.: C 72.92, H 7.78, Ag 40.17.

Die Phenyl- α -oxycrotonsäure ist mithin nicht nur durch den eigenartigen Uebergang in ein gut krystallisirendes α -Lacton, sondern auch durch die Bildung eines ebenso bemerkenswerthen Condensationsproductes mit Phenylhydrazin ausgezeichnet.

96. Emil Fischer: Ueber den Amidoacetaldehyd. II.

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 27. Januar.)

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

Die Methode, welche zur Auffindung des Amidoaldehyds¹⁾ geführt hat, ist auch für die Bereitung vieler Derivate desselben verwendbar. Da das Acetalamin ebenso reactionsfähig ist, wie die gewöhnlichen primären Aminbasen, so gelingt die Bereitung von Substitutionsproducten überraschend leicht, und die letzteren gehen zum grösseren Theil bei der Behandlung mit starker Salzsäure in die Derivate des Amidoaldehyds über.

So entsteht aus dem Benzoylacetalamin der Aldehyd der Hippursäure und aus der Benzylverbindung der Benzylamidoaldehyd. Ferner liefert die Methylierung des Acetalamins als Endproduct eine quater-

¹⁾ Diese Berichte 26, 92.