

Die Entstehung eines Kohlehydrats aus den Nucleinsäuren ist nicht nur von Werth für die Frage nach der Constitution dieser Säuren, sondern sie enthüllt uns auch eine neue Ursprungsstätte für die Bildung der Kohlehydrate des thierischen Körpers. In welcher Form diese kohlehydratähnliche Gruppe in der Adenylsäure vorhanden ist, wissen wir noch nicht, doch verdient die Thatsache erwähnt zu werden, dass neben der Lävulinsäure und Ameisensäure Ammoniak entsteht. Man wird also die Möglichkeit berücksichtigen müssen, dass hier ebenso wie im Chitin und in der Chondroitinsäure ein Amidderivat aus der Kohlehydratgruppe vorhanden ist.

Berlin. Chemische Abtheilung des Physiologischen Instituts.

419. C. Erlenmeyer jun. und N. Knight: Ueber die Entstehung von Oxylactonen aus Phenylbrenztraubensäure.

(Eingegangen am 3. August.)

Der eine von uns (Erlenmeyer) hat im Anschluss an frühere Mittheilungen über den aus Benzylcyanid und Oxalester entstehenden Phenylcyanbrenztraubensäureester das Verhalten dieses Esters gegenüber Basen und Säuren verfolgt und hofft später sowohl über diesen Gegenstand, als auch über die Condensation des Benzylcyanids mit anderen Estern ausführlich zu berichten. Die vorliegende Mittheilung betrifft einen Körper, der bei der Darstellung der Phenylbrenztraubensäure aus dem Phenylcyanbrenztraubensäureester mit verdünnter Schwefelsäure in grosser Menge als Nebenproduct auftritt und nach den folgenden Beobachtungen als ein Oxylacton aufzufassen ist.

Erhitzt man 40 g reinen Phenylcyanbrenztraubensäureester mit 350 ccm Schwefelsäure (2 Th. Schwefelsäure und 3 Th. Wasser) am Rückflusskühler, so findet sehr bald Gelbfärbung der Flüssigkeit statt, zugleich schmilzt der ungelöste Theil der Substanz zu einem braungelben Oel zusammen. Bei fortgesetztem Erhitzen, etwa nach 12 Stunden, wird die Lösung farblos. Auf der Lösung schwimmt noch eine grosse Menge Oel. Wir trennten heiss das Oel von der Lösung. Die Lösung scheidet beim Erkalten Phenylbrenztraubensäure ab. Das Oel wird immer wieder aufs neue mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, wobei immer neue Mengen Phenylbrenztraubensäure in Lösung gehen, bis endlich nach mehrtägigem Kochen das Oel krystallinisch erstarrt. Der so entstehende feste Körper wird bei weiterem Kochen nicht mehr verändert.

Beim Behandeln dieses Körpers mit Sodalösung ging nun sehr wenig in Lösung. Der zurückbleibende Theil reagirte stark alkalisch und wurde deshalb so lange mit Wasser behandelt, bis neutrale Re-

action eingetreten war. Der neutral reagirende Rückstand aus Alkohol krystallisirt zeigt den Schmp. 171° . Die alkalische Lösung mit Salzsäure angesäuert gab eine Fällung, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol auch bei 171° schmolz und sich mit dem neutral reagirenden Rückstand identisch erwies.

Plöchl ¹⁾ beschreibt nun denselben bei 171° schmelzenden Körper, den er bei der Darstellung der Phenylbrenztraubensäure aus α -Benzoylamidozimmtsäure durch Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr erhalten hat. Nach Plöchl ist der Körper indifferent und soll ein polymeres Phenyläthylenoxyd sein. Der eine von uns (Erlenmeyer) hatte diesen nach Plöchl's Angabe gewonnenen Körper bereits früher unter Händen und hatte damals schon beobachtet, dass der Körper ein schwer lösliches Natronsalz bildet, obwohl er selbst neutrale Reaction zeigt. Das sich bildende schwer lösliche Natronsalz entzieht sofort durch Umhüllung die grösste Menge der Substanz der weiteren Einwirkung des Alkalis, und so ist es möglich, dass die Bildung des Salzes von Plöchl übersehen wurde.

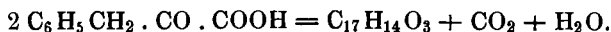
In alkoholischer Lösung giebt der Körper mit Eisenchlorid eine Grünfärbung, die in ihrer Nüance aber verschieden ist von der der Phenylbrenztraubensäure. Bei der Analyse wurden die folgenden auf die Zusammensetzung $C_{17}H_{14}O_3$ stimmenden Zahlen erhalten:

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{14}O_3$.

Procente: C 76.69. H 5.26.

Gef. » » 76.55, 76.78, 76.40. » 5.39, 5.81, 5.29.

Da der Körper bei den zwei angegebenen Darstellungsmethoden der Phenylbrenztraubensäure in Gegenwart von Mineralsäuren beobachtet wird, so ist anzunehmen, dass er sich aus dieser durch Einwirkung der Mineralsäure in der Hitze bildet und zwar nach der folgenden Gleichung:



Ein Versuch bestätigte diese Voraussetzung. Beim Erhitzen einer Lösung von Phenylbrenztraubensäure in verdünnter Schwefelsäure scheidet sich derselbe Körper ab.

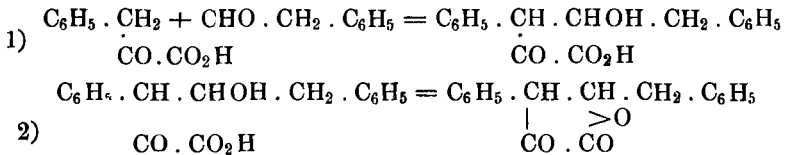
Setzt man zu dem Körper in der Kälte ziemlich verdünnte Natronlauge, so kann man beobachten, wie der Körper sich momentan löst und wie sich dann alsbald prächtige Blättchen eines Natronsalzes abscheiden. In viel Wasser ist das Natronsalz löslich, auf Zusatz von Salzsäure fällt der ursprüngliche Körper vom Schmp. 171° wieder heraus. Erwärmt man das Natronsalz, so tritt deutlich der Geruch von Phenyläthylaldehyd auf. Der Körper zerfällt, wie wir uns überzeugt haben, durch Destillation der alkalischen Lösung mit Wasserdampf in seine Bestandtheile: Phenylbrenztraubensäure

¹⁾ Diese Berichte 16, 2818.

und Phenyläthylaldehyd, er ist daher kein polymeres Phenyläthylenoxyd, sondern ein Condensationsproduct von Phenylbrenztraubensäure und Phenyläthylaldehyd.

Man kann nun annehmen, dass sich entweder erst aus Phenylbrenztraubensäure Phenyläthylaldehyd bildet und dieser sich dann mit Phenylbrenztraubensäure condensirt, oder aber dass sich erst zwei Moleküle Phenylbrenztraubensäure mit einander condensiren und aus diesem Condensationsproduct ein Molekül Kohlensäure austritt. Wie nun auch die Reactionsphasen auf einander folgen mögen, im Effect erscheint der Körper entstanden aus einem Molekül Phenyläthylaldehyd und einem Molekül Phenylbrenztraubensäure.

Da die Substanz keine sauren Eigenschaften zeigt, so ist jedenfalls die Carboxylgruppe der Phenylbrenztraubensäure bei der Reaction in Mitleidenschaft gezogen worden und man kommt zu der folgenden einfachsten Annahme des Reactionsverlaufes:



Neben dieser Annahme, dass der Aldehyd in die Säure eingreift, liegt beim Phenyläthylaldehyd die Möglichkeit vor, dass die Ketonensäure in den Aldehyd eingreift, da der Phenyläthylaldehyd eine condensationsfähige Methylengruppe besitzt. Diese Möglichkeit des Reactionsverlaufes wird ausgeschlossen durch die Condensation des Benzaldehyds, der keine CH_2 -Gruppe mehr besitzt, mit Phenylbrenztraubensäure, die zu einem in jeder Hinsicht sich dem eben beschriebenen analog verhaltenden Körper führt.

Setzt man zu einem Gemisch von 10 g Phenylbrenztraubensäure und 6.5 g Benzaldehyd 50 ccm rauchende Salzsäure und lässt einige Tage stehen, so erstarrt schliesslich der Inhalt des Gefässes zu einem Krystallbrei feiner Nadelchen. Man saugt ab, wäscht mit Wasser die Salzsäure weg, trocknet und krystallisirt aus Alkohol um. Der reine, in weissen Nadeln krystallisirte Körper schmilzt bei 206° und giebt bei der Analyse die folgenden Zahlen:

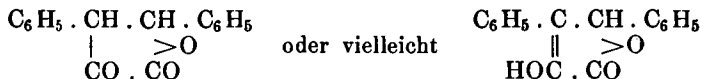
Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3$.

Procente: C 76.19, H 4.76.

Gef. » » 75.85, 76.05, » 4.80, 4.81.

Dieses Condensationsproduct aus Benzaldehyd und Phenylbrenztraubensäure ist ebenfalls ein neutral reagirender Körper und liefert gleichfalls ein in Wasser schwer lösliches, alkalisch reagirendes Natriumsalz, in alkoholischer Lösung wird es von Eisenchlorid grün gefärbt und beim Erhitzen in alkalischer Lösung zerfällt es in Benzaldehyd und Phenylbrenztraubensäure.

Der Analyse und den Eigenschaften nach muss man diesem Körper die Formel:



zuschreiben und für das erst beschriebene Product vom Schmp. 171° ist auf Grund des analogen Verhaltens beider Körper auch die analoge Atomverketzung anzunehmen.

In beiden Körpern ist die Gruppe $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}$ resp. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{COH} \cdot \text{CO}$ noch vorhanden, und man muss diese Gruppe als die Trägerin der grünen Eisenchloridreaction ansehen.

Nachträglich fanden wir, dass bereits Claisen¹⁾ und W. Wislicenus²⁾ Abkömmlinge obigen Lactonringes aufgefunden haben und sahen dadurch unsere Auffassung in erfreulicher Weise bestätigt.

Weiterhin war nun zu erforschen, in welcher Weise diese Lactone Salze bilden. Bei der Salzbildung der meisten bisher bekannten Lactone erfolgt eine Aufspaltung des Lactonringes. Ganz anders verhält sich dieser Lactonring, wie ja auch die Versuche von W. Wislicenus zeigen.

Der Kürze wegen wollen wir das Lacton vom Schmp. 171° als Benzyl- und das vom Schmp. 206° als Phenyllacton bezeichnen.

Natriumsalz des Benzylactons.

Man setzt zu dem Benzylacton verdünnte Natronlauge und erwärmt gelinde, bis Alles gelöst ist, beim Erkalten scheidet sich das Natriumsalz in schönen Blättchen ab. Man saugt ab, wäscht mit wenig Wasser nach und krystallisirt öfter aus heissem Wasser um. So oft man auch umkrystallisirt, das Natriumsalz zeigt immer stark alkalische Reaction. Es ist sehr leicht löslich in absolutem Alkohol und löst sich auch in heissem Aether. Der Verdunstungsrückstand der ätherischen Lösung zeigt stark alkalische Reaction, ein Zeichen, dass dieselbe dem gelösten Salz eigen ist. Alle diese Erscheinungen deuten darauf hin, dass hier nicht das Natriumsalz einer Carbonsäure vorliegt, d. h. dass bei der Salzbildung keine Aufspaltung des Lactonringes stattfindet. Das Natriumsalz bildet sich auch bei der Behandlung des Lactons mit Sodalösung. Eine wässrige Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitrat versetzt giebt einen weissen Niederschlag, der aber bald schwarz wird. Natriumbestimmungen lassen vermuthen, dass das Salz Wasser enthält, welches sich jedoch nicht durch Trocknen bei 100° entfernen und bestimmen liess, weil dabei Zersetzung des Salzes stattfand.

¹⁾ Diese Berichte 24, 116.

²⁾ Diese Berichte 26, 2144.

Da durch die Natriumbestimmung die Frage, ob bei der Salz-
bildung der Lactonring geschlossen bleibt, nicht entschieden werden
kann, so führten wir an Stelle von Natrium Methyl in die Verbin-
dung ein.

Methylverbindung des Benzylactons.

Man löst das trockne Natriumsalz in absolutem Alkohol, giebt
dazu etwas mehr als die berechnete Menge Jodmethyl und erhitzt
das Gemisch am Rückflusskühler. Die anfangs stark alkalische Re-
action lässt immer mehr nach, bis sie endlich ganz verschwindet.
Destillirt man nun den Alkohol und das Jodmethyl ab, so hinter-
bleibt ein Gemisch der krystallinischen Methylverbindung mit Jod-
natrium. In Wasser ist die Methylverbindung unlöslich und lässt
sich also leicht durch Waschen mit Wasser von dem Jodnatrium
trennen. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigt sie den
Schmp. 102° und giebt bei der Analyse die folgenden Zahlen:

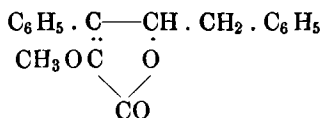
Analyse: Ber. für $C_{18}H_{16}O_3$.

Procente: C 77.14, H 5.71.

Gef. » » 77.05, » 5.80.

Durch den Eintritt des Methyls wird die grüne Eisenchlorid-
reaction aufgehoben.

In der nämlichen Weise haben wir auch die Benzylgruppe ein-
geführt und erhielten eine in prachtvollen Säulen krystallisirende
Verbindung, deren Schmelzpunkt bei 67° liegt. Die starke Schmelz-
punkterniedrigung liesse sich vielleicht besser unter der Annahme
verstehen, dass die eingetretenen Radicale an Sauerstoff stehen:



Die Untersuchung der Spaltungsproducte wird hier wohl eine
Entscheidung bringen.

Jedenfalls zeigt die Zusammensetzung der Methylverbindung, dass
der Lactonring bei der Salzbildung geschlossen bleibt.

Wir beabsichtigen auch von dem Phenyllacton Abkömmlinge
darzustellen und die Condensation der Phenylbrenztraubensäure mit
anderen Aldehyden zu versuchen.

Strassburg i. E., Juli 1894.