

**569. Friedrich Kopisch: Ueber einige Oxyderivate
der Phenylbuttersäure.**

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 12. November.)

Um die Synthese des ersten wahren aromatischen Zuckers, der Phenyltetrose, auszuführen, haben Emil Fischer und A. Y. Stewart¹⁾ aus dem Dibromid des Zimmtaldehydcyanhydrins, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH \cdot Br \cdot CHOH \cdot CN$, zuerst die Phenylbromdioxybuttersäure, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CHBr \cdot CHOH \cdot COOH$, und dann die Phenyltrioxybuttersäure dargestellt. Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Fischer habe ich diese beiden Säuren näher studirt, um wo möglich sie oder ihre Derivate in optisch active Verbindungen umzuwandeln. Das ist zwar nicht gelungen, aber die folgenden Beobachtungen bilden doch einen kleinen Beitrag zur Kenntniss der an Formen so reichen Gruppe.

Phenyltrioxybuttersäure.

Das Baryumsalz, $(C_{10}H_{11}O_5)_2Ba$, wurde aus dem Lacton durch kurzes Kochen mit starkem Barytwasser, Einleiten von Kohlensäure und Eindampfen des Filtrats bis zur beginnenden Krystallisation bereitet. Beim Erkalten schied sich das Salz in feinen Nadeln ab, welche für die Analyse über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet wurden.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{22}O_{10}Ba$.

Procente: Ba 24.51.

Gef. » » 24.34.

Strychninsalz. 1 g Lacton wurde mit 2.5 g Strychnin in 70 procentigem Alkohol durch Kochen am Rückflusskühler gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser ausgekocht und das unveränderte Strychnin abfiltrirt. Das Filtrat wurde nun bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft, und während des Erkaltes schied sich das Strychninsalz in mikroskopischen Prismen oder Blättchen ab. Für die Analyse war dasselbe zweimal aus heissem Wasser umkrystallisirt und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. Die Zahlen stimmen am besten auf die Formel $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot C_{10}H_{12}O_5 + H_2O$.

Analyse: Ber. für $C_{31}H_{34}N_2O_7 + H_2O$.

Procente: C 65.96, H 6.38, N 4.97.

Gef. » » 65.82, 66.13, » 6.36, 6.60, » 4.91.

Die Bestimmung des Krystallwassers ist leider nicht gelungen, denn bei 95° verliert das Salz nicht an Gewicht und schon bei 105° färbt es sich gelb.

Das aus dem Salz wiedergewonnene Phenyltrioxybuttersäurelacton besass den Schmelzpunkt des Ausgangsmaterials und zeigte in 2 pro-

¹⁾ Diese Berichte 25, 2555.

centiger wässriger Lösung im 1 Decimeter-Rohr keine wahrnehmbare Drehung.

Nitrophenyltrioxybuttersäurelacton, $C_{10}H_9O_4 \cdot NO_2$.

1 Theil Phenyltrioxybuttersäurelacton wird fein gepulvert und in 4 Theilen stark gekühlte Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.5 in kleinen Portionen langsam eingetragen. Beim Eingiessen der klaren Lösung in die 10fache Menge Eiswasser fällt ein Oel aus, welches nach einigen Stunden erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle erhält man feine, farblose Nadeln, welche sich gegen 175° färben, dann sintern und bei etwa 185° mit schwacher Gasentwicklung schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_9NO_6$.

Procente: C 50.21, H 3.76, N 5.86.

Gef. » » 50.41, » 4.09, » 5.80.

In Alkalien löst sich das Lacton, erfährt aber beim Kochen eine merkwürdige Veränderung; denn es fällt plötzlich ein krystallinischer, gelber Niederschlag aus, der in Alkalien und Säuren unlöslich ist.

Phenylamidodioxybuttersäureanhydrid.

5 g Phenylbromoxybutyrolacton wurden in einem bedeutenden Ueberschuss von Ammoniak in der Wärme gelöst und etwa zwei Minuten lang gekocht, wobei die klare Lösung eine braune Farbe annahm. Sie wurde auf dem Wasserbad bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft und erstarrte beim Erkalten fast vollkommen. Zur Lösung des Bromammoniums rieb ich die Krystallmasse mit wenig Wasser an und saugte sie auf der Pumpe ab. Die Ausbeute betrug 2.3 g, doch liess sich aus der Mutterlauge bei wiederholtem Eindampfen noch mehr gewinnen. Die Krystalle wurden in heissem Wasser gelöst und die Lösung mit Thierkohle entfärbt. Beim Erkalten schieden sich grosse, wohl ausgebildete, farblose Prismen und längliche Platten ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren völlig rein waren.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{11}NO_3$.

Procente: C 62.18, H 5.70, N 7.25.

Gef. » » 62.35, » 5.86, » 7.36.

Die Substanz ist in heissem Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich. Aus der 1procentigen wässrigen Lösung krystallisirt sie bei gewöhnlicher Temperatur noch aus. Sie reagirt neutral. Gegen 200° bräunt sie sich und schmilzt völlig gegen 215° . Beim Kochen mit Alkalien giebt sie kein Ammoniak und beim Erhitzen mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade wird sie nicht verändert. Man könnte daraus vielleicht folgern, dass sie nicht wie der für ihre Bereitung dienende Bromkörper ein Lacton, sondern ein Lactam sei. Ich kann diese Frage nicht sicher entscheiden.

Phenylbromdioxybuttersäureanilid,
 $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CHBr \cdot CHOH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$.

1 Theil Phenylbromoxybutyrolacton wird mit 2 Theilen Anilin $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt und dann die Lösung mit sehr verdünnter Essigsäure vermischt. Beim Abkühlen scheidet sich allmählich das Anilid als gelbliche, krystallinische Masse ab. Es wird in alkoholischer Lösung durch Thierkohle möglichst entfärbt und durch vorsichtigen Zusatz von Wasser wieder zur Krystallisation gebracht. Es bildet feine Nadeln, welche bei $167-168^{\circ}$ (uncorr.) schmelzen und in Alkohol, Aether, Benzol leicht, in Wasser aber fast gar nicht löslich sind.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}NO_3Br$.

Procente: C 54.86, H 4.57, N 4.00, Br 22.86.

Gef. » » 54.86, » 4.75, » 3.95, » 22.76.

Beim mehrstündigen Erhitzen mit starkem alkoholischem Ammoniak auf 100° wird das Anilid zum Theil in Phenylamidodioxybuttersäureanhydrid verwandelt.

Phenylbromdioxybuttersäurephenylhydrazid,
 $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CHBr \cdot CHOH \cdot CO \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5$.

Aehnlich wie Anilin wirkt Phenylhydrazin in der Kälte auf das Phenylbromoxybutyrolacton ein, indem es ebenfalls das Brom unberührt lässt und ein Phenylhydrazid bildet. Zu seiner Darstellung löst man 2 g Bromlacton in etwa 40 g Aether und fügt 1.1 g reines Phenylhydrazin hinzu. Nach einigem Stehen scheidet sich ein feines, farbloses Krystallpulver ab, das abgesaugt und mit wenig Aether gewaschen wird. Die Ausbeute beträgt 1.5 g. Der Körper wird aus verdünntem Alkohol unter Behandeln mit Thierkohle umkrystallisirt. Er bildet mikroskopische, rhombusförmige Täfelchen und schmilzt bei raschem Erhitzen unter Zersetzung bei $168-169^{\circ}$. Er ist leicht löslich in Alkohol, Aether, heissem Wasser, schwer in kaltem. Die Lösung der Verbindung in concentrirter Schwefelsäure ist farblos, färbt sich aber auf Zusatz von Eisenchlorid blauviolett.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{17}O_3N_2Br$.

Procente: C 52.60, H 4.66, N 7.67, Br 21.92.

Gef. » » 52.61, » 4.60, » 7.47, » 22.22.

Phenylloxybenzylloxy pyrazolidon.

Dasselbe entsteht aus dem Phenylbromoxybutyrolacton durch Phenylhydrazin in der Wärme. 1 g Lacton wurde in heissem Wasser gelöst und nach Zusatz von 1.3 g reinem Phenylhydrazin $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Dabei fiel ein hellbraunes Product aus, welches filtrirt und mit wenig Aether gewaschen wurde. Ausbeute 1.1 g. Aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle mehrmals

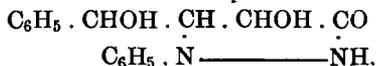
umkrystallisirt bildet es feine farblose, meist zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadeln, welche bei 208° schmelzen und zur Analyse bei 100° getrocknet waren.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_3$.

Procente: C 67.61, H 5.63, N 9.86.

Gef. » » 67.90, » 5.67, » 9.65, 9.68.

Die Verbindung löst sich in Alkohol und heissem Wasser ziemlich leicht, in Benzol und Aether aber schwer. Ihre Structur ist nicht sicher festgestellt. Wahrscheinlich entspricht sie der Formel:



Reduction des Phenylbromoxybutyrolactons.

Wird dieselbe mit Natriumamalgam ausgeführt, so entstehen zwei krystallisirende bromfreie Producte, von der Formel: $C_{10}H_{10}O_3$ und $C_{10}H_{10}O_2$. Das erstere halte ich für ein Phenyloxybutyrolacton, $C_6H_5 \cdot \overset{\cdot}{C}H \cdot \overset{\cdot}{C}H_2 \cdot \overset{\cdot}{C}HOH \cdot \overset{\cdot}{C}OO$, welches vielleicht stereo-isomer mit der von Biedermann¹⁾ beschriebenen gleichnamigen Verbindung ist. Ueber die Structur des zweiten Körpers kann ich nichts Bestimmtes sagen.

10 g feingepulvertes Bromlacton wurden in 100 g Wasser suspendirt und die Flüssigkeit stark gekühlt. In diese trug ich $2\frac{1}{2}$ procentiges Natriumamalgam in Portionen von etwa 50 g ein und reducirte unter fortwährendem starken Schütteln und Kühlen. Anfangs wird das Amalgam ziemlich schnell verbraucht, später aber thut man gut, frisches hinzuzugeben, ehe das zuletzt eingetragene vollkommen verbraucht ist. Nach etwa einer Stunde war alles Bromlacton gelöst. Die Reduction wurde jetzt noch 3 Stunden fortgesetzt, so dass im Ganzen 250 g Amalgam zur Anwendung kamen.

Die vom Quecksilber getrennte Lösung wurde nun mit Schwefelsäure stark angesäuert, wobei ein flockiger Niederschlag entstand und mehrmals ausgeäthert. Beim Verdampfen des Aethers blieb ein Syrup, welcher theilweise krystallisirte und die beiden oben erwähnten Producte enthielt. Das Sauerstoffärmere liess sich durch Auskochen mit Petroläther auslaugen und schied sich aus dieser Lösung beim Verdampfen in grossen Nadeln ab, welche im reinen Zustand ganz farblos waren und bei $87-88^{\circ}$ schmolzen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}O_2$.

Procente: C 74.07, H 6.17.

Gef. » » 74.04, » 6.50.

Die Substanz ist in Alkohol, Aether und Petroläther leicht löslich. Ihre ätherische Lösung giebt auf Zusatz von Phenylhydrazin bald einen weissen pulverigen Niederschlag.

¹⁾ Diese Berichte 24, 4074.

Die zweite Verbindung $C_{10}H_{10}O_3$ bleibt beim Auslaugen des Rohproductes mit Petroläther zurück und wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 124 bis 126° erhalten, welche für die Analyse bei 100° getrocknet wurden.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}O_3$.

Procente: C 67.41, H 5.62.

Gef. » » 67.48, 67.51, » 5.81, 5.85.

Ihre ätherische Lösung giebt ebenfalls mit Phenylhydrazin einen weissen krystallinischen Niederschlag.

570. E. Winterstein: Ueber ein stickstoffhaltiges Spaltungsproduct der Pilzcellulose.

(Eingegangen am 15. November.)

Wenn man auf zerkleinerte Pilze die Agentien einwirken lässt, deren man sich auch bei der Darstellung der Cellulose aus Phanerogamen bedient, so erhält man nach meinen Versuchen ¹⁾ Cellulosepräparate, welche meistens einen beträchtlichen, bis zu 5½ pCt. ansteigenden Stickstoffgehalt besitzen ²⁾. Dass diese Pilzcellulosepräparate beim Erhitzen mit Schwefelsäure neben Glucose Essigsäure und einen stickstoffhaltigen Syrup liefern, ist von mir früher schon nachgewiesen worden ³⁾. Jetzt kann ich mittheilen, dass die stickstoffhaltige Pilzcellulose beim Erhitzen mit Salzsäure ein krystallinisches Spaltungsproduct liefert, welches in seinen Eigenschaften mit dem aus Chitin dargestellten salzsauren Glucosamin übereinstimmt.

Zur Darstellung dieses Spaltungsproductes verfuhr ich in folgender Weise: Pilzcellulose, dargestellt aus *Boletus edulis*, wurde in der Kälte mit soviel 40procentiger Salzsäure behandelt, dass sie fast vollständig aufgelöst wurde, die Lösung sodann so lange im Wasserbade erwärmt, bis beim starken Verdünnen mit Wasser keine Fällung mehr entstand, was nach Verlauf von ca. 20—30 Minuten eingetreten war. Diese Flüssigkeit wurde hierauf stark verdünnt und der Dialyse durch Pergamentpapier unterworfen, die Diffusate bei gelinder Wärme eingedunstet, bis sich Krystalle an den Wandungen auszuscheiden begannen. Nach zweitägigem Stehen des Syrups über Natronkalk im Exsiccator befreite ich die darin ausgeschiedenen Krystalle durch Auf-

¹⁾ Berichte der deutsch. botanischen Gesellsch. 1893, 11, 441. Zeitschr. für physiol. Chem. 1894, 19, 521—562.

²⁾ Es sei jedoch bemerkt, dass ich aus *Polyporus officinalis* ein Pilzcellulosepräparat erhalten habe, welches nur sehr wenig Stickstoff einschloss.

³⁾ loc. cit.