

chloridlösung zugeflossen sind, beginnt im Kühler die charakteristische Abscheidung des Nitrosokörpers; ein gleichzeitiges Auftreten von Nitrobenzaldehyd war nicht zu bemerken, und es wurde der *p*-Nitrobenzaldehyd sofort rein erhalten, wenigstens gab er ohne weitere Reinigung genau den von Gattermann angegebenen Schmelzpunkt von 138°.

Weitere diesbezügliche Untersuchungen sind im Gange.

Zürich, Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.
Prag, im Juni 1897.

288. J. Plöchl und B. Mayer: Ueber Phenylglycerinsäuren.

(Chemisches Laboratorium der königl. technischen Hochschule München.)

(Eingegangen am 23. Juni.)

Die gewöhnliche Zimmtsäure kann auf dreierlei Art in Phenylglycerinsäure übergeführt werden. Die ersten, welche Phenylglycerinsäure darstellten, waren Anschütz und Kinnicutt¹⁾. Sie gelangten auf Umwegen zur genannten Säure, indem sie die Zimmtsäure zunächst esterificirten, Brom addirten, den Dibromhydrozimmtsäureester durch Einwirkung von benzoësaurem Silber ins Dibenzoat verwandelten und dieses mit alkoholischem Kali zersetzten. Sie beschreiben die so erhaltene Phenylglycerinsäure als eine faserig-krystalinische, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer, in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff fast unlösliche Masse, die ungefähr bei 117° schmilzt und bei 100° schon Zersetzung erleidet.

Einige Jahre später erhielt Lipp²⁾ Phenylglycerinsäure als Zersetzungsproduct der Phenoxacrylsäure neben Phenylacetaldehyd. Er macht über die so erhaltene Säure folgende Angaben; sie löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in absolutem Aether, in Benzol und Chloroform ist sie in der Kälte fast unlöslich. Aus der ätherischen Lösung krystallisirt sie in durchsichtigen glänzenden Blättchen, die dem monoklinen System angehören. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 143—144°, wobei schwache Zersetzung stattfindet. Die grosse Differenz im Schmelzpt. seiner Säure im Vergleich zur Anschütz-Kinnicutt'schen veranlasste Lipp, um die Identität der beiden Säuren festzustellen, den wohlcharakterisirten Dibenzylester herzustellen. Er erhitzte den Ester seiner Phenylglycerinsäure mit Benzoylchlorid auf 150° und isolirte aus dem Reactionsproduct in der That den Anschütz-Kinnicutt'schen Ester mit all seinen Eigenschaften.

¹⁾ Diese Berichte 12, 537.

²⁾ Diese Berichte 16, 1286.

Lipp zieht daraus den Schluss, dass beide Säuren identisch sein müssen; er führt die grosse Differenz im Schmelzpunkt auf Verunreinigungen der Anschütz-Kinnicutt'schen Säure zurück, die der Phenylglycerinsäure schwer zu entziehen seien.

Eine dritte Angabe über Darstellung von Phenylglycerinsäure rührt von Fittig¹⁾ her. Ruer²⁾, ein Schüler Fittig's oxydirte die Zimmtsäure bei niederer Temperatur mit Kaliumpermanganat und beschreibt die hierbei erhaltene Phenylglycerinsäure wie folgt: in Wasser ist sie sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in prächtigen tafelförmigen Krystallen vom Schmp. 141 — 142°, aus warmem Aether krystallisirt die Säure in kleinen flachen Nadelchen. Er findet, dass seine Säure mit der Lipp'schen identisch ist, und schliesst sich hinsichtlich der Phenylglycerinsäure von Anschütz und Kinnicutt der Ansicht Lipp's an, dass die beiden Forscher die Phenylglycerinsäure nicht in reinem Zustande unter Händen gehabt hätten.

Darnach existirt also die Phenylglycerinsäure bis jetzt nur in der von Lipp bzw. Ruer genauer untersuchten Form, obgleich man aus theoretischen und Erfahrungs-Gründen Isomere voraussehen kann.

Uns schien die Beweisführung Lipp's einen Fehler zu verrathen, sie war etwas zu kurz gegriffen; denn was bürgt dafür, dass nach einer so gewaltsamen Reaction (Einführung von zwei Benzoylgruppen bei 150°) die Anordnung der Atome in der erhaltenen Verbindung noch dieselbe ist wie vorher? Hätte Lipp den erhaltenen Anschütz-Kinnicutt'schen Dibenzoylester nach Angabe dieser Forscher auch wieder verseift, dann hätte er sich von der Nichtidentität seiner Säure mit der Anschütz-Kinnicutt'schen leicht überzeugen können.

Im Nachstehenden soll gezeigt werden, dass die Anschütz-Kinnicutt'sche Phenylglycerinsäure in der That existirt, dass sie von der Lipp-Ruer'schen ebenso verschieden ist, wie die Traubensäure von der Mesoweinsäure oder das Isohydrobenzoïn vom Hydrobenzoïn. Zu diesem Behufe war eine eingehende Untersuchung der nach den verschiedenen Methoden erhältlichen Phenylglycerinsäuren sowohl wie ihrer Derivate geboten.

A. Phenylglycerinsäure nach Anschütz-Kinnicutt.

Zur Darstellung dieser Säure verfahren wir ganz nach den Angaben der Autoren, nur mit dem Unterschied, dass wir die Umsetzung des Dibromhydrozimmtsäureesters mit benzoësaurem Silber in Toluollösung der Einfachheit halber im Autoclaven vornahmen³⁾. Als Nebenproduct konnten wir die Bildung von Phenylpropiolsäure constatiren, welche sowohl durch ihre Eigenschaften, Schmp. 137° und Wasser...

¹⁾ Diese Berichte 21, 919.

²⁾ Inaug.-Dissert. Strassburg 1889.

³⁾ Diese Berichte 11, 1219.

löslichkeit als durch Elementaranalyse identificirt wurde. Der Dibenzoyl ester wurde in der angegebenen Weise durch alkoholisches Kali verseift, der Alkohol auf dem Wasserbad verdampft, der Salzlückstand mit Wasser aufgenommen und mit Salzsäure übersättigt, die ausgefällte Benzoësäure filtrirt und das Filtrat nach dem Concentriren auf dem Wasserbad wiederholt mit alkoholfreiem Aether ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Auszüge stellen noch keineswegs auch nur annähernd reine Phenylglycerinsäure dar, sondern enthalten noch viel Benzoësäure und harzige Bestandtheile. Um sie hiervon zu befreien, ist es zweckmässig, die exsiccatorrockne Masse wiederholt abwechselnd mit Chloroform und Benzol zu behandeln. Man erhält so die Säure mit dem von Anschütz und Kinnicutt angegebenen Schmp. 117° als eine schneeweisse krystallinische Masse. Löst man schliesslich die so gereinigte Verbindung in warmem Aether, so krystallisirt sie in langen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, welche den Schmp. 120 – 121° zeigen, der selbst nach wiederholtem Umkrystallisiren sich nicht mehr ändert.

Die Analyse bestätigte, dass eine Verbindung von der Zusammensetzung der Phenylglycerinsäure vorliegt¹⁾.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{10}O_4$.

Procente: C 59.34, H 5.49.

Gef. » » 59.21, » 5.62.

Anschütz und Kinnicutt haben ebenfalls von der Säure sowohl wie vom Silbersalz scharf stimmende Analysenzahlen erhalten, die sie jedoch nicht angaben.

Phenylhydrazid der Phenylglycerinsäure vom Schmp. 120 – 121°.

Gleiche Mengen Säure und Phenylhydrazin wurden im Oelbad auf 125° erhitzt. Alsbald tritt eine lebhafte Reaction ein, die von Gasentwicklung begleitet ist. Unterbricht man jetzt und lässt erkalten, so erstarrt der Inhalt zu einer glasigen Masse, welche wiederholt mit Benzol ausgekocht, einen flockigen Körper sich ausscheiden lässt, der das gesuchte Hydrazid darstellt. Aus heissem Alkohol krystallisirt dasselbe in schwach gelblich gefärbten, tafelförmigen Krystallen. Der Schmp. liegt bei 177°. Mit concentrirter Schwefelsäure und Eisenchlorid giebt es die für Phenylhydrazide charakteristische rothviolette Färbung.

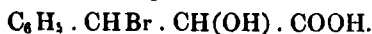
Analyse: Ber. für $C_{15}H_{16}N_2O_2$.

Procente: C 66.17, H 5.88, N 10.29.

Gef. » » 66.21, » 6.44, » 10.25.

¹⁾ Vergl. auch Leschhorn, Inaugural-Dissertation Würzburg 1884.

Phenylbrommilchsäure aus Phenylglycerinsäure vom
Schmp. 120—121°.



5 g Säure wurden in etwa 30 g rauchende Bromwasserstoffsäure eingetragen, wobei allmählich Lösung eintrat. Nach 3-tägigem Stehen hatte sich eine reichliche Krystallisation der gebromten Säure gebildet, welche abgesaugt und aus heissem Chloroform umkrystallisirt wurde; die Säure schmilzt unter Zersetzung bei 156—157°, ist leicht löslich in Alkohol, Aether und warmem Chloroform, in Benzol löst sie sich schwierig. In warmem Wasser ist sie ebenfalls löslich, aber schon nach wenigen Secunden tritt Trübung der Lösung von sich ausscheidendem Phenylacetaldehyd ein, noch rascher geht diese Zersetzung natürlich in alkalischer Lösung vor sich, ein Beweis dafür, dass die Substitution in der β -Stellung stattgefunden hat. Die Phenylbrommilchsäure Glasers (α Br) schmilzt bei 125° und lässt sich aus heissem Wasser ohne Zersetzung umkrystallisiren.

Analyse: Ber. für $C_9H_9O_3Br$.

Procente:	C 44.08,	H 3.67,	Br 32.65.
Gef.	» » 44.04,	» 4.28,	» 32.79.

Acetylphenylglycerinsäure.

In Essigsäureanhydrid löst sich die Phenylglycerinsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich leicht auf. Nach mehrtägigem Stehen der Lösung in gelinder Wärme (bei etwa 40°) wurde das überschüssige Anhydrid unter einem guten Zug zur Verdunstung gebracht und der Rückstand über Kalk und Schwefelsäure gestellt.

Es hinterblieb eine gummöse Masse, welche, mit Wasser angerührt, allmählich zu krystallisiren begann. Die aus Wasser umkrystallirte Verbindung schmolz bei 158°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{12}O_5$ (Monoacetylsäure) und $C_{13}H_{14}O_6$ (Diacetylsäure).

Procente:	C 58.93,	H 5.36	— Monoacetylderivat,
»	» 58.64,	» 5.27	— Diacetylderivat,
Gef.	» 58.55,	» 5.51.	

Zur Bestimmung der eingetretenen Acetylgruppen, worüber die Analyse keinen Aufschluss giebt, wurde die Säure mit einer bestimmten Menge Kali verseift und der Ueberschuss zurücktitrirt. Es zeigte sich, dass eine Monoacetyl-Verbindung vorlag.

Salze der Phenylglycerinsäure vom Schmp. 120—121°.

Von Salzen dieser Säure konnten Anschütz und Kinnicutt¹⁾ nur das Silbersalz in analysirbarer Form erhalten; die übrigen schienen ihnen amorph zu sein. Wir können noch ergänzend hinzu-

¹⁾ l. c.

fügen, dass fast sämtliche Salze unter geeigneten Bedingungen in krystallisirtem Zustand erhalten werden können¹⁾. So namentlich das Calciumsalz, Zinksalz, Kupfersalz und Bleisalz.

Das Calciumsalz, durch Sättigen einer heissen wässrigen Lösung der Säure mit gefälltem Calciumcarbonat dargestellt, krystallisirt in zu Würzchen vereinigten Nadeln und besitzt die Zusammensetzung: $(C_9H_9O_4)_2Ca + 3H_2O$.

Das Zinksalz, in gleicher Weise bereitet, scheidet sich bei langsamem Verdunsten über Schwefelsäure ebenfalls in schön weissen Krystallwarzen ab und besitzt die Zusammensetzung: $(C_9H_9O_4)_2Zn + 4H_2O$.

Das Kupfersalz bildet blaugrüne Krystallkrusten, enthält 2 Mol. Krystallwasser und besitzt die normale Zusammensetzung: $(C_9H_9O_4)_2Cu + 2H_2O$.

Das Bleisalz krystallisirt beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung in kleinen Warzen.

B. Phenylglycerinsäure nach Fittig-Ruer.

Die genau nach Angabe dieser Autoren dargestellte Säure zeigte alle Eigenschaften, wie sie bereits Lipp und Ruer angegeben haben. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 141—142°, krystallisirt aus Wasser in monoklinen, durchsichtigen Tafeln, aus Aether in glänzenden Blättchen, welche nach Lipp bei 143—144° schmelzen. In Wasser und Alkohol ist sie ungemein leicht löslich, in Benzol, Ligroin fast unlöslich, sehr wenig löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

In absolutem Aether ist die Säure viel weniger löslich, als die Phenylglycerinsäure vom Schmp. 120—121°. Wir fanden, dass 100 Theile Aether bei 20° 1.35 Theile Säure lösen, d. i. eine Löslichkeit von 1:75, während die Anschütz'sche Säure sich in etwa 15 Theilen absoluten Aethers löst. (Vergl. auch Leschhorn, Inaugural-Dissert. Würzburg 1884).

Phenylhydrazid der Phenylglycerinsäure vom Schmp. 141°.

Zur Darstellung dieses Hydrazids wurde ähnlich, wie früher bei der Säure vom Schmp. 120° angegeben, verfahren. Säure und Phenylhydrazin wurden zu gleichen Theilen im Oelbad auf 130° eine halbe Stunde erhitzt. Die Schmelze wurde zunächst mit verdünnter Essigsäure und hierauf mit kohlensaurem Ammon behandelt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man das Hydrazid in Form von schwach gelb gefärbten Prismen vom Schmp. 215°.

¹⁾ Siehe auch Leschhorn, Inaug.-Dissert. Würzburg 1884.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{16}N_2O_3$.

Procente: C 66.17, H 5.88, N 10.29.

Gef. » » 65.58, » 6.29, » 10.64.

Phenylbrommilchsäure aus Phenylglycerinsäure 141°,
 $C_6H_5 \cdot CH Br \cdot CHOH \cdot COOH$.

Die Phenylglycerinsäure löst sich in rauchender Bromwasserstoffsäure zunächst leicht auf. Nach dreitägigem Stehen in der Kälte hatte sich bereits eine grosse Menge gebromter Säure abgeschieden, die aus heissem Chloroform umkrystallisirt bei 164 - 165° unter Zersetzung schmilzt.

Abgesehen vom Schmelzpunkt zeigt sie im Uebrigen alle Eigenschaften der Phenylbrommilchsäure aus der Phenylglycerinsäure vom Schmp. 120°, enthält somit ebenfalls das Bromatom in der β -Stellung.

Analyse: Ber. für $C_9H_9O_3Br$.

Procente: C 44.08, H 3.67, Br 32.65.

Gef. » » 44.17, » 3.89, » 32.27.

Acetylphenylglycerinsäure.

Die Phenylglycerinsäure vom Schmp. 141° löst sich viel schwieriger im Acetanhydrid auf. Erst nach mehrtägigem Stehen bei ca. 40° trat langsam Lösung ein. Nach dem Verdunsten des Anhydrids hinterblieb wiederum eine gummiartige Masse, welche mit Wasser angerührt erst nach 14 Tagen zu krystallisiren anfangt. Aus Wasser umkrystallisirt erhält man die acetylrte Säure in prachtvoll glänzenden Schuppen, die bei 93.5° schmelzen. Die Verbindung ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, unlöslich in Petroläther.

Durch Verseifen mit Kalilauge wurde constatirt, dass wieder nur eine Acetylgruppe eingetreten war.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}O_5$.

Procente: C 58.93, H 5.36.

Gef. » » 58.69, » 5.66.

Dibenzoyl ester der Phenylglycerinsäure vom Schmp. 141°.

Wie bereits Eingangs erwähnt, stellte Lipp zur Identificirung seiner Säure mit der von Anschütz-Kinnicutt den wohl charakterisirten Dibenzoyl ester her, der in allen seinen Eigenschaften übereinstimmte mit dem Dibenzolat, das Anschütz und Kinnicutt zur Herstellung ihrer Säure zuerst aus dem Dibromhydrozimmtsäureester erhielten, und welches sie nachher auch wieder bei der Benzoylirung ihrer Säure gewannen. Es gelingt nun leicht, die Phenylglycerinsäure Lipp's in einen Dibenzoyl ester überzuführen, der gänzlich verschieden ist vom obigen.

Zu diesem Zweck wird die Phenylglycerinsäure vom Schmp. 141° zunächst esterificirt und dann nach Schotten-Baumann benzoylirt.

5 g Ester wurden in der 4-fachen Menge absolutem Aether gelöst und unter Eiskühlung tropfenweise das Doppelte der berechneten Menge an Benzoylchlorid zugegeben. Die Lösung wurde durch Zusatz von verdünnter Natronlauge stets alkalisch gehalten. Nach Beendigung der Reaction wurde die ätherische Lösung getrennt und zur Verdunstung hingestellt. Es hinterblieb ein Oel, das erst nach einigen Tagen strahlig erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird der Körper in zu Warzen vereinigten seidglänzenden Nadeln vom Schmp. 85° erhalten. Dieses Dibenzooat ist sehr leicht löslich in Aether, Benzol, Toluol, Chloroform, Alkohol und warmem Petroläther. Der Dibenzoyl ester von Anschütz und Kinnicutt schmilzt bei 109°, löst sich in Alkohol und Toluol erheblich schwieriger und zeigt auch ein grösseres Krystallisationsvermögen.

Analyse: Ber. für $C_{25}H_{22}O_8$ (Dibenzooat: Proc: C 71.77, H 5.26.

» » $C_{18}H_{18}O_5$ (Monobenzooat) » » 68.79, » 5.73.

Gef. Procente: C 71.29, 71.77, H 5.58.

Durch Verseifung mit alkoholischem Kali entsteht daraus wieder die Phenylglycerinsäure vom Schmp. 141°.

Salze der Phenylglycerinsäure vom Schmp. 141°.

Calcium-, Baryum- und Silbersalz sind bereits von Ruer¹⁾ dargestellt und beschrieben. Wir untersuchten noch das Zink-, Cadmium- und Kupfer-Salz.

Zinksalz. Die verdünnte wässrige Lösung der Säure wurde in der Hitze mit Zinkcarbonat gesättigt, filtrirt und über Schwefelsäure verdunsten gelassen. Es schied sich das Salz in lebhaft glänzenden, tafelförmigen Krystallen aus. Nach Analyse und Wasserbestimmung hat es die Zusammensetzung: $(C_9H_9O_4)_2Zn + 4H_2O$. 3 Mol. Wasser verliert es schon bei 100°, das letzte Molekül entweicht erst bei 110°.

Analyse des bei 100° getrockneten Salzes: Ber. für $(C_9H_9O_4)_2Zn + H_2O$.

Procente: C 48.54, H 4.5, Zn 14.6.

Gef. » » 47.74, » 4.63, » 14.84.

Cadmiumsalz. In ähnlicher Weise wie das Zinksalz bereitet, scheidet sich dasselbe in glänzenden Krystallschuppen ab, die unter dem Mikroskop als sechsseitige Tafeln erscheinen. Es besitzt die Zusammensetzung $(C_9H_9O_4)_2Cd + 4H_2O$.

Eine Cadmiumbestimmung des bei 110° getrockneten Salzes ergab folgendes Resultat.

¹⁾ loc. cit.

Analyse: Ber. für $(C_9H_9O_4)_2Cd$.

Procente: Cd 23.75.

Gef. » » 23.63.

Kupfersalz. Dasselbe scheidet sich beim Verdunsten der wässrigen Lösung in grünblauen undeutlichen Krystallkrusten ab. Es besitzt die Zusammensetzung: $(C_9H_9O_4)_2Cu + H_2O$.

Die Kupferbestimmung des wasserfreien Salzes ergab.

Analyse: Ber. für $(C_9H_9O_4)_2Cu$.

Procente: Cu 25.81.

Gef. » » 25.25.

Analyse: Ber. für $(C_9H_9O_4)_2Cu + H_2O$.

Procente: H_2O 3.55.

Gef. » » 3.36.

Die charakteristischen Unterschiede der beiden Säuren wie ihrer Derivate sind aus nachstehender Tabelle ersichtlich.

Phenylglycerinsäure nach Anschütz-Kinnicutt Schmp. 120—121° seidenglänzende Nadeln des monoklinen Systems	Phenylglycerinsäure nach Fittig-Ruer (Lipp). Schmp. 141° monokline Tafeln.
Aetherlöslichkeit 1:15	Aetherlöslichkeit 1:75
Phenylhydrazid Schmp. 177°. Tafeln.	Phenylhydrazid Schmp. 215°. Prismen.
Phenylbrommilchsäure Schmp. 156—157°	Phenylbrommilchsäure Schmp. 164—165°
Monoacetat der Säure Schmp. 158° säulenförmige Krystalle	Monoacetat der Säure Schmp. 93° tafelförmige Krystalle
Dibenzoylphenylglycerinsäureester Schmp. 109°, schön ausgebildete Krystalle des monoklinen Systems.	Dibenzoylphenylglycerinsäureester Schmp. 85° seidenglänzende Nadelchen.
Wie weiter unten gezeigt werden soll, ist diese Säure in optisch active Componenten zerlegbar.	Spaltversuche ergaben wieder inactives Ausgangsproduct.
Auf die ebenso grossen Unterschiede in den Salzen der beiden Säuren soll hier nur verwiesen sein.	

C. Phenylglycerinsäure nach Lipp.

Theils zur Beschaffung von Ausgangsmaterial, theils um die Methode kennen zu lernen, waren wir genöthigt, uns nach dem Verfahren von Lipp¹⁾ Phenylglycerinsäure herzustellen. Man gewinnt sie bekanntlich als Nebenproduct bei Darstellung des Phenylacetaldehyds aus Phenylchlormilchsäure bezw. Phenylglycidssäure. Diese Methode ist wohl die bequemste, um sich Phenylglycerinsäure auf ziemlich einfache Weise in beliebiger Menge zu verschaffen. Leschlor²⁾

¹⁾ l. c.

²⁾ l. c.

hat die Bedingungen ermittelt, unter denen die Ausbeute an Säure am grössten ist. Immerhin entstehen aber nach unseren Beobachtungen als Zersetzungsproducte der intermediär auftretenden Phenylglycidsäure Phenylacetaldehyd und Phenylglycerinsäure in fast gleichem Mengenverhältniss. Was uns aber bei wiederholten Darstellungen von Phenylglycerinsäure nach diesem Verfahren besonders auffiel, ist die Thatsache, dass wir stets Phenylglycerinsäure vom Schmp. 120° in grossen Mengen und nur zuweilen ganz geringe Quantitäten Säure vom Schmp. 141° bzw. 143° erhalten konnten. (Siehe auch Leschhorn).

Man muss sich deshalb nicht weniger darüber wundern, dass Lipp gerade die Säure vom Schmelzp. 141° bzw. 143° in zur genaueren Untersuchung ausreichender Menge isoliren konnte, als dass ihm die unter allen Umständen in weitaus grösserer Menge sich bildende Phenylglycerinsäure vom Schmp. $120-121^{\circ}$ ganz entgangen ist. Die Entdeckung der Säure vom Schmp. 143° ist wohl lediglich dem Umstand zuzuschreiben, dass Lipp grosse Quantitäten Rohsäure verarbeitete, wobei die in Aether so ausserordentlich schwer lösliche Säure zurückblieb, während er die bei 120° schmelzende, in Aether ziemlich leicht lösliche Phenylglycerinsäure völlig ignorirte.

Spaltung der beiden Phenylglycerinsäuren in optisch active Componenten.

Die synthetisch erhaltenen Phenylglycerinsäuren enthalten zwei asymmetrische Kohlenstoffatome, welche jedoch im Gegensatz zu den beiden asymm. Kohlenstoffatomen in den Weinsäuren ungleichwerthig sind. Während bei letzteren nach den heutigen Anschauungen nur zwei optisch active, eine racemische und eine inactive Verbindung existiren können, sind bei den Phenylglycerinsäuren ähnlich wie bei den Zimmtsäuredibromiden, welche bekanntlich Liebermann mit so bewunderungswürdigem Geschick in die optisch activen Componenten zerlegt hat¹⁾, zwei racemische und vier optisch active Säuren möglich.

Zur Ausführung unserer Spaltversuche stellten wir einerseits die Strychninsalze beider Säuren her, andererseits liessen wir Pilze auf die wässrigen Lösungen der Säuren einwirken.

Während nun eine Spaltung der Phenylglycerinsäure vom Schmelzpunkt 121° in optisch active Componenten sowohl mit Hilfe der Strychninsalze als auch durch Pilze sehr leicht zu bewerkstelligen ist, konnten wir die Säure vom Schmp. 141° bis jetzt weder auf die eine noch auf die andere Art in optisch active Substanzen zerlegen.

Wenn auch die Annahme gerechtfertigt ist, dass die mit der Meso-weinsäure correspondirende Phenylglycerinsäure bei der Spaltung

¹⁾ Diese Berichte 26, 245, 829, 1664 u. 27, 883, 2037.

optisch active Säuren von sehr geringem Drehungsvermögen liefern wird, da sich die Drehungsrichtungen der beiden Kohlenstoffatome nahezu aufheben, so sollte es doch möglich sein, eine wenn auch noch so schwache Activität constatiren zu können. Dies ist bis jetzt nicht der Fall gewesen; wir werden indess nicht versäumen, die Versuche mit mehr Material anzustellen und die gewonnenen Säuren dann in langen Röhren auf optische Activität zu prüfen.

a) Phenylglycerinsäure vom Schmp. 120—121°.

30 g Phenylglycerinsäure vom angegebenen Schmelzpunkt wurde in überschüssigem absolutem Alkohol gelöst und zur heissen Lösung die berechnete Menge reinen Strychnins gegeben. Nach einigen Stunden hatte sich eine erhebliche Menge Strychninsalz schön krystallisirt ausgeschieden. Nach dem Absaugen und Waschen mit absolutem Alkohol zeigte es den Schmp. 137°. In warmem Wasser löst sich das Salz leicht und krystallisirt daraus in schönen Prismen, die den Schmp. 144° besitzen. Aus den alkoholischen Mutterlaugen wurden durch Concentriren noch weitere Mengen krystallisirten Salzes gewonnen. Im Ganzen wurden 41.5 g krystallisirtes Strychninsalz erhalten, was fast der theoretischen Menge entspricht. Die in der alkoholischen Mutterlauge gelöst gebliebene zweite Hälfte des Salzes hinterblieb, nachdem aller Alkohol verdampft war, als eine gummiartige Masse, die allmählich glasig erstarrte. Beim Behandeln mit Wasser wird indess auch dieses Salz in krystallisirter Form (Prismen) erhalten. Es zeigte den Schmp. 140°.

Beide Salze wurden nun, natürlich gesondert, mit überschüssiger Salzsäure zersetzt und die Säuren mit alkoholfreiem Aether extrahirt. Die ätherischen Auszüge lieferten in beiden Fällen eine in Tafeln krystallisirende Säure, welche aus Wasser umkrystallisirt in prachtvollen Platten erhalten werden konnten. Beiläufig mag bemerkt werden, dass die Spaltsäuren eine viel geringere Wasserlöslichkeit besitzen, als die racemische Verbindung. Der Schmelzpunkt beider Säuren lag bei 166—167°.

Polarisirung.

Zur Ermittlung der specifischen Drehung für gelbes Natriumlicht wurden 5.25-proc. Lösungen beider Säuren verwendet, deren spec. Gew. mittels eines feinen Pyknometers bestimmt war. Die Versuche wurden für Lösungen von 22° im Halbschattenapparat in einem 2.20 dm-Rohr ausgeführt.

I. Säure aus dem kryst. schwer löslichen Strychninsalz.

Concentr. d. Lösung	Länge d. Rohrs	Spec. Gew. d. Lös.	Beob. Drehung
p = 4.25 pCt.	l = 2.2	d = 1.0120	$\alpha = + 3^{\circ}.38'$

Daraus berechnet sich die spec. Drehung

$$[\alpha]_D = \frac{100 \cdot \alpha}{p \cdot l \cdot d} = + 31.08^{01}).$$

II. Säure aus dem glasigen Strychninsalz.

$$p = 5.25 \quad l = 2.2 \quad d = 1.0120 \quad \alpha = 3^{\circ} 32'.$$

$$[\alpha]_D = \frac{100 \cdot \alpha}{p \cdot l \cdot d} = -30.23^{01}).$$

Es gelingt also auf diese Art leicht, die Phenylglycerinsäure vom Schmp. 120–121° in Componenten, die die Ebene des polarisirten Lichtes gleich stark, aber in entgegengesetztem Sinn ablenken, zu spalten. Gleiche Mengen in wässriger Lösung gemischt und polarisirt erwiesen sich selbstverständlich wieder inactiv. Als man indess beide Säuren durch Vermischen gleicher Theile wieder in die racemische Verbindung verwandeln wollte, stiess man auf unerwartete Schwierigkeiten; weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Erwärmen ihrer wässrigen Lösung, selbst nicht unter Druck bei 115°, konnte die inactive racemische Modification erhalten werden. Die Componenten vereinigen sich demnach viel schwieriger zur racemischen Verbindung, als dies bei *d*- und *l*-Weinsäure der Fall ist. Bemerkenswerth ist ferner der hohe Schmelzpunkt der activen Säuren im Vergleich zur racemischen sowohl wie zur inactiven. Uebrigens scheint diese Beobachtung nicht vereinzelt dazustehen; Aehnliches hat man bei der Mandelsäure²⁾, Galactose³⁾, Glucosephenylhydrazon⁴⁾ und Gluconsäurephenylhydrazid⁴⁾ gefunden.

Salze der beiden activen Phenylglycerinsäuren.

Zinksalz der *d*-Phenylglycerinsäure. Aus der mit Zinkcarbonat in der Hitze gesättigten Lösung der *d*-Säure scheidet sich das Salz beim langsamen Verdunsten in seideglänzenden Blättern aus. Es besitzt die Zusammensetzung: $(C_9H_9O_4)_2Zn + 6H_2O$.

Ber. Procente: H₂O 20.19, ZnO (wasserfrei) 18.97.

Gef. » » 20.39, » » 18.94.

Zinksalz der *l*-Phenylglycerinsäure. In gleicher Weise wie das vorige bereitet, scheidet sich in krystallinischen Krusten ab und hat die Zusammensetzung: $(C_9H_9O_4)_2Zn + 2H_2O$.

Ber. Proc.: H₂O 7.97, ZnO (wasserfrei) 18.97.

Gef. » » 7.70, » » 19.12.

Die Calciumsalze der *d*- und *l*-Säure krystallisiren aus heissem Wasser in prachtvollen Blättern; auch die Kupfersalze können bei

1) Wir zweifeln nicht, dass das Drehungsvermögen bei fortgesetzter Reinigung noch grösser gefunden werden kann.

2) Bischoff und Walden, Stereochemie S. 197.

3) idid. S. 282.

4) ibid. S. 270.

langsamem Verdunsten in schönen hellblauen Tafeln erhalten werden. Ueberhaupt scheinen die Salze der beiden activen Säuren ein viel grösseres Krystallisations-Vermögen zu besitzen, als jene der racemischen Verbindung.

Spaltung durch Pilze.

Durch einige Vorversuche wurde zunächst ermittelt, welche Pilze überhaupt in der Säure gedeihen. Es kamen zur Anwendung; *Penicillium glaucum*, *Aspergillus niger*, *Mucor mucedo*, *Chalara*, *Oidium lactis*, *Monilia* und *Bacterium aceti*. Die vorschriftmässig präparirten Lösungen wurden in einem Raum mit ziemlich gleichmässiger Temperatur (20—25°) stehen gelassen und nach ca. drei Wochen zeigte sich, dass von sämtlichen *Penicillium glaucum* am üppigsten wuchs, *Oidium*, *Monilia*, *Chalara* ziemlich gut gedeihen, während die übrigen sich nicht vermehrten. Es wurde daher der Hauptversuch mit *Penicillium glaucum* durchgeführt.

2.5 g Ammonsalz der Phenylglycerinsäure vom Schmp. 120° wurden in einem geräumigen Kolben mit grosser Oberfläche in 800 ccm Wasser gelöst und etwas saures phosphorsaures Kali zugesetzt, nach Vorschrift sterilisirt und dann der Pilz eingepft. Als nach sechswöchentlichem Stehen bei 25° das Wachsthum des Pilzes beendet schien, wurde filtrirt, durch Eindampfen concentrirt, mit Salzsäure angesäuert und mit Aether extrahirt. Die gewonnene Säure drehte die Ebene des polarisirten Lichtes schwach nach links. Demnach wird auch hier wie bei der Traubensäure die α -Phenylglycerinsäure vorzugsweise assimilirt.

b) Phenylglycerinsäure vom Schmp. 141°.

Die Versuche, die Säure durch Ueberführung in's Strychninsalz zu zerlegen, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Es fand selbst nach längerem Stehen der absol. alkoholischen Salzlösung keine Ausscheidung statt, und selbst nicht als die Lösung ziemlich concentrirt gemacht wurde. Erst nachdem aller Alkohol verdunsten gelassen wurde, blieb das Salz als zähe schmierige Masse zurück.

Das gleiche negative Resultat wurde erzielt, als man die Spaltung der Säure durch Pilze durchzuführen beabsichtigte. *Penicillium gl.*, *Mucor* und *Oidium* entwickeln sich vorzüglich gut in der wie oben angegeben präparirten Säurelösung; *Chalara*, *Aspergillus* und *Monilia* gedeihen ebenfalls gut, während *Bacterium acet.* ausblieb. Diese Versuche liessen unzweideutig die Thatsache erkennen, dass fast sämtliche Pilze besser in der Säure vom Schmelzpunkt 141° gedeihen, als in der vom Schmelzpunkt 120—121°. Es erklärt sich dies vielleicht dadurch, dass die eine wahrscheinlich vollständig assimilirt wird, während von der anderen nur die eine Hälfte den Pilzen zur Nahrung

dient. Der Hauptversuch wurde genau wie bei der Säure vom Schmelzpunkt 120° ausgeführt. Die zurückgewonnene Säure zeigte sich ohne Einwirkung auf den polarisirten Lichtstrahl. Nach diesen Versuchen ist also eine Spaltung der Säure vom Schmelzpunkt 141° nicht gelungen, wodurch die eingangs erwähnte Vermuthung, dass die beiden Phenylglycerinsäuren sich möglicherweise zu einander verhalten wie Mesoweinsäure und Traubensäure, oder Hydrobenzoïn und Isohydrobenzoïn eine willkommene Bestätigung gefunden hat.

Wie nun aber die beiden Weinsäuren und die beiden Hydrobenzoïne unter geeigneten Bedingungen in einander übergeführt werden können, so musste ein gleiches Verhalten auch für die beiden Phenylglycerinsäuren nachgewiesen werden können, wenn die angenommenen Beziehungen zwischen diesen Verbindungen statthaben sollen.

Diese Ueberführbarkeit der beiden Phenylglycerinsäuren in einander gelingt auch in der That, nur vollzieht sie sich nicht so einfach, wie man es bei den Weinsäuren gewöhnt ist. Während nämlich Mesoweinsäure in Traubensäure und diese hinwiederum in Mesoweinsäure durch blosses Erhitzen mit Wasser übergehen, muss man sich zur Umwandlung der beiden Phenylglycerinsäuren in einander energischerer Mittel bedienen.

Dass die Phenylglycerinsäure vom Schmelzpunkt 141° in jene vom Schmelzpunkt $120-121^{\circ}$ übergeht, haben wir oben schon dargethan, indem wir zeigten, dass der durch Benzoylirung des Phenylglycerinsäureesters bei 150° erhaltene Dibenzoylester bei der Verseifung mit alkoholischem Kali glatt die Säure vom Schmelzpunkt $120-121^{\circ}$ liefert, also schon der Dibenzoylester dieser Säure ist, während der Dibenzoylester der Phenylglycerinsäure vom Schmp. 141° auf ganz anderem Wege (Baumann-Schotten) dargestellt werden muss.

Umgekehrt lässt sich die Phenylglycerinsäure vom Schmp. $120-121^{\circ}$ in jene vom Schmp. 141° verwandeln, wenn man sich zur Verseifung ihres Dibenzoylesters starker wässriger Natronlauge bedient; man erhält dann in der Hauptsache die Säure vom Schmelzpunkt 141° und nur zum kleineren Theil entsteht die Säure vom Schmp. $120-121^{\circ}$. Diese so verschiedene Wirkungsweise des wässrigen Natrons und des alkohol. Kalis bei der Verseifung des Esters ist immerhin sehr bemerkenswerth.

Wie man hieraus ersieht, ist der Uebergang der beiden Phenylglycerinsäuren in einander an ähnliche Bedingungen geknüpft, wie die Ueberführbarkeit der beiden Hydrobenzoïne ineinander. Die Umlagerung vollzieht sich hier wie dort erst nach Einführung von Benzoylgruppen.

Durch diese Untersuchung glauben wir den Nachweis geliefert zu haben, dass dieselben Beziehungen, welche die beiden Weinsäuren, die beiden Hydrobenzoïne an den Tag legen, sich auch bei den Phe-

nylglycerinsäuren wieder finden, dass die drei structurell einander so ähnlichen Verbindungsformen an und für sich sowohl wie in ihren Spaltproducten Analogien im chemischen wie physikalischen Verhalten aufweisen, wie sie weitgehender kaum gedacht werden können. Ein dankbares Feld der Untersuchung dürfte es auch sein, die krystallographischen Beziehungen dieser Körper eingehend zu studiren. Wie uns Herr Professor Groth mittheilt, entsprechen die beiden activen Componenten der Phenylglycerinsäure vom Schmp. 121° in ihren krystallographischen Verhältnissen vollständig den beiden activen Weinsäuren.

Uebersicht.

COOH	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
CHOH	CHOH	CHOH
CHOH	CHOH	CHOH
COOH	COOH	C ₆ H ₅
Weinsäure	Phenylglycerinsäure	Hydrobenzoïn

Mesoweinsäure. Tafeln. Entsteht aus Maleïnsäure durch Permanganat in der Kälte.

Traubensäure. Prismen. Entsteht neben Mesoweinsäure aus Dibrombernsteinsäure durch Behandeln mit Silberoxyd.

i-Phenylglycerinsäure. Tafeln. Schmp. 141°

r-Phenylglycerinsäure. Prismen. Schmp. 121°

Unterschied
ca. 20°.

Erstere entsteht bei der Oxydation der Zimmtsäure durch Kaliumpermanganat in der Kälte.

Aus Dibrom- bzw. Dibenzoylphenylglycerinsäureester entstehen beide nebeneinander beim Verseifen mit wässriger Natronlauge.

i-Hydrobenzoïn. Tafeln. Schmp. 137°

r-Isohydrobenzoïn. Prismen. Schmp. 117°

Unterschied
ca. 20°.

Entstehen beide nebeneinander aus Dibromstilben durch Behandlung mit Silberacetat und Verseifung des Diacetats mit alkoholischem Kali.

Aber noch in einer anderen Hinsicht scheinen die durch unsere Untersuchung erzielten Resultate einige Beachtung zu verdienen. Die Configuration der Zimmtsäure ist bis heute nicht mit Sicherheit festgestellt.

Nach Wislicenus ist die gewöhnliche Zimmtsäure plansymmetrisch d. i. maleïnoïd configurirt anzunehmen. Die Entdeckung der Iso- bzw. Allo-Zimmtsäure durch Liebermann hat Veranlassung gegeben, die räumlichen Lagerungs-Verhältnisse der Zimmtsäuren einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen, und sind es in letzter Zeit hauptsächlich physikalisch-chemische Gründe gewesen, welche Liebermann veranlassten, die gewöhnliche Zimmtsäure axialsymmetrisch (d. i. fumaroid) aufzufassen.

Ist nun die Parallele der beiden inactiven Phenylglycerinsäuren mit den beiden Weinsäuren zutreffend, d. h. entspricht die Phenylglycerinsäure vom Schmp. 121° der Traubensäure und jene vom Schmp. 141° der Mesoweinsäure, woran wir kaum mehr zweifeln dürfen, so muss die gewöhnliche Zimmtsäure maleïnoïde Configuration besitzen. Hiermit steht dann auch die Thatsache im besten Einklang, dass die specifische Drehung der Componenten des Allozimmtsäuredibromids eine viel grössere ist, als die der optisch isomeren Zimmtsäuredibromide, eine Thatsache, welche Liebermann¹⁾ mit Recht nicht erwarten konnte. Vielleicht gelingt es Liebermann auch noch, durch Ueberführung der Allozimmtsäure in Phenylglycerinsäure vom Schmp. 121° nach der Permanganatmethode die Analogie zu vervollständigen.

München, den 26. Juni 1897.

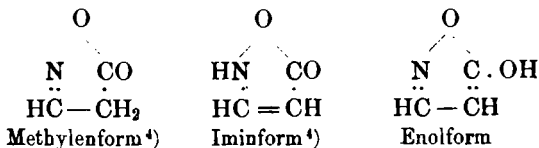
289. Paul Rabe: Beitrag zur Kenntniss der Isoxazolone.

(Vorläufige Mittheilung.)

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 28. Juni.)

Die Isoxazolone zeigen in ihrer Constitution und in ihrem chemischen Verhalten²⁾ eine grosse Aehnlichkeit mit den Pyrazolonen. Bei dieser Aehnlichkeit ist es nach den Ergebnissen, die Knorr bei seinen Untersuchungen³⁾ über das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon gemacht hat, sehr wahrscheinlich, dass auch die Isoxazolone im Sinne der drei desmotropen Formen



zu reagiren vermögen.

¹⁾ Diese Berichte 27, 2041.

²⁾ Knorr, diese Berichte 22, 162; Claisen und Zedel, diese Berichte 24, 140; Hantzsch, diese Berichte 24, 497; Burns, Journ. f. prakt. Chem. 47, 121; Knorr und Reuter, diese Berichte 27, 1174; Schiff, diese Berichte 28, 2731; Knoevenagel und Renner, diese Berichte 28, 2995; Volhard, Ann. d. Chem. 296, 4; Uhlenhut, ebenda S. 33.

³⁾ Verhandlungen der Gesellsch. deutsch. Naturf. u. Aerzte 1893, 114 und diese Berichte 28, 706.

⁴⁾ Von der Methylenformel des Isoxazolons leiten die oben genannten Chemiker die erhaltenen Derivate ab mit Ausnahme von Uhlenhut, der den Isoxazolonen die Iminformel zuerteilt.