

497. J. Plöchl: Ueber Phenylglycoidsäure (Phenylloxacrylsäure).

[Erste Abhandlung.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Döbner.)

Wohl eine der fruchtbringendsten Synthesen auf dem Gebiete der aromatischen Chemie verdanken wir der von Perkin gefundenen Reaktion, welche abgesehen von ihrer hohen wissenschaftlichen Bedeutung auch grosses praktisches Interesse erlangt hat. Mit dem Studium des Mechanismus dieser Reaktion und ihrem weiteren Ausbau haben sich in den letzten Jahren mehrere Chemiker befasst und ist es besonders Fittig gelungen den Chemismus dieser Reaktion klar zu legen.

Zur Lösung einzelner in das Arbeitsgebiet des hiesigen Laboratoriums einschlägiger Fragen habe auch ich mich seit einiger Zeit dieser Reaktion bedient und durch die Synthese der α -Chlorzimmtsäure ¹⁾ die fragliche Constitution der Halogenzimmtsäuren festgestellt. Von weiterem Interesse schien es mir die Darstellung anderer substituierter Zimmtsäuren, z. B. der Amidozimmtsäuren, die durch Einwirkung von Ammoniak nicht erhalten werden können, durch diese Reaktion anzustreben. Zu diesem Zweck wurden Benzaldehyd, Glycocoll (auch schwefelsaures Glycocoll) mit Essigsäureanhydrid erhitzt. Es konnten jedoch daraus auf keine Weise zur Untersuchung einladende Körper, sondern nur Schmierer erhalten werden.

Bessere Resultate erzielte ich bei Anwendung von Hippursäure statt Glycocoll. Dabei verhehlte ich mir nicht, dass bei einer Reaktion zwischen Benzaldehyd und Hippursäure sich auch das am Stickstoff befindliche Wasserstoffatom der Hippursäure betheiligen konnte, eine Vermuthung die sich auch nachträglich bestätigte.

Erhitzt man Benzaldehyd und Hippursäure mit einem Ueberschuss von Acetanhydrid so lange, bis vollständige Lösung der Hippursäure eingetreten ist, so krystallisiren beim Erkalten prächtig glänzende Nadeln von gelber Farbe aus. Die Hauptmenge des bei dieser Reaktion entstandenen Condensationsproduktes wird aus der essigsäuren Lösung durch Wasser abgeschieden. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wird der Körper rein erhalten. Die Ausbeute beträgt gegen 80 pCt. der theoretischen. Die neue Verbindung schmilzt ohne Zersetzung bei 164—165^o, reagirt schwach alkalisch, ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, leichter in heissem Alkohol und krystallisirt daraus beim Erkalten in schönen gelben Nadeln. Die

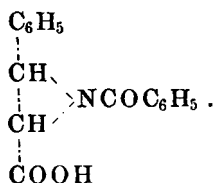
¹⁾ Diese Berichte XV, 1945.

Die Analyse der reinen Substanz ergab folgende Zahlen:

	Gefunden		Ber. für $C_{16}H_{13}O_3N$
	I.	II.	
C	71.78	71.72	71.91 pCt.
H	5.23	5.09	4.90 »
N	5.19	5.31	5.24 »

Wie schon erwähnt, sind zwei Constitutionsformeln für diese Säure möglich, nämlich die einer Benzoylamido- oder Benzoylimidozimmtsäure; BrH liess sich an die Verbindung nicht anlagern. Die Einwirkung von salpetriger Säure lieferte keine Nitroso-Verbindung.

Es unterliegt daher wohl keinem Zweifel, dass die Säure unter Mitwirkung des am Stickstoff befindlichen Wasserstoffatoms der Hippursäure entstanden ist und ihr demnach die folgende Constitution zukommen muss:



Diese Anschauung wird auch durch die im Nachfolgenden ausführlicher angegebene Zersetzungsweise gestützt.

Die Benzoylimidozimmtsäure erleidet bei längerem Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr, sowie bei anhaltendem Kochen mit Alkalien am aufsteigenden Kühler eine tiefergreifende Zersetzung. Verschiedene, mit aller Vorsicht ausgeführte Versuche, durch blosse Abspaltung von Benzoësäure zur freien Imidozimmtsäure zu gelangen, blieben erfolglos, so dass deren Existenzfähigkeit zweifelhaft erscheinen muss. Mit der Abspaltung der Benzoësäure wird nämlich gleichzeitig sämtlicher Stickstoff in Form von Ammoniak eliminirt und man erhält in beiden Fällen, gleichgiltig, ob man die Zersetzung mit Säuren oder Alkalien vorgenommen hat, neben Benzoësäure und Ammoniak eine neue Säure von der Zusammensetzung $C_9H_8O_3$.

Zur vortheilhaften Gewinnung derselben kann man auf zweierlei Art verfahren:

1. Man erhitzt die Benzoylimidozimmtsäure mit verdünnter Salzsäure im Rohr bei 120° so lange, bis die weisse, feste Säure in eine ölige Masse übergegangen ist. (Weiteres Erhitzen ist der Erzielung einer guten Ausbeute nachtheilig.) Nach dem Erkalten zeigt sich beim Oeffnen des Rohres immer etwas Druck, welcher von Kohlensäure herrührt, die durch Zersetzung einer geringen Menge der neuen Säure entstanden ist. Der Röhreninhalt besteht nunmehr aus Salmiak,

Benzoësäure, der neuen Oxysäure und einem indifferenten Körper, der beim Behandeln des Gemenges mit kohlenaurer Natronlösung zurückbleibt. Was zunächst diesen unlöslichen Körper anlangt, so erhält man ihn durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether und Petroleumäther in prächtig schillernden, platten Nadeln, welche nach den Messungen des Hrn. Prof. Haushofer dem monoklinen System angehören. Er schmilzt bei 171° . Beim Erhitzen im offenen Rohr entwickelt er veilchenartig riechende Dämpfe. Nach Analyse und Eigenschaften unterliegt es kaum einem Zweifel, dass man es mit einem polymeren Phenyläthylenoxyd zu thun hat. Uebrigens hoffe ich, später Ausführliches über die Natur dieses Körpers mittheilen zu können. In der alkalischen Lösung befindet sich neben Benzoësäure die neue Säure und kann durch vorsichtigen Säurezusatz von ersterer leicht getrennt werden. Zunächst wird die Benzoësäure abgeschieden, und erst wenn diese vollständig gefällt ist, beginnt bei weiterem Mineralsäurezusatz die ölige Abscheidung der Oxysäure.

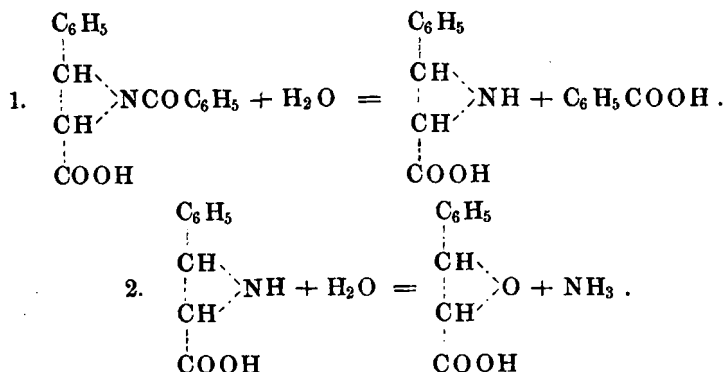
2. Die Benzoylimidozimmssäure wird mit mindestens 2 Aequivalent Kali so lange gekocht, bis keine Ammoniakentwicklung mehr bemerkbar ist. Hierbei treten immer geringe Mengen Bittermandelöl auf, welches, mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigt, im Kühlrohr in einzelnen Oeltröpfchen, sichtbar wird; auch riecht die Flüssigkeit nach dem Erkalten deutlich nach Benzaldehyd. Aus dieser alkalischen Lösung wird nun die Säure in derselben Weise, wie oben angegeben, abgeschieden. Zunächst fällt die Benzoësäure aus und dann die Oxysäure. Zur völligen Abscheidung der Säure ist es nothwendig, die Flüssigkeit einen Tag stehen zu lassen.

Die auf diese Weise erhaltene Oxysäure stellt unter dem Mikroskop sechseckige Täfelchen vor, ist eine sehr kräftige Säure, treibt Benzoësäure aus, löst sich ungemein wenig in Wasser, selbst in heissem, scheidet sich aber aus ihrer Salzlösung auf Zusatz von Mineralsäure erst allmählich und nach längerem Stehen vollständig ab. Sie ist leicht löslich in Aether und Alkohol. Aus Chloroform krystallisirt sie in prächtig atlasglänzenden Blättchen. Sie schmilzt bei $154-155^{\circ}$ unter Kohlensäureentwicklung. Ihre alkoholische Lösung giebt mit Fe_2Cl_6 eine intensiv grüne Färbung.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3$
	I.	II.	
C	65.88	65.74	65.85 pCt.
H	5.31	5.16	5.87 »

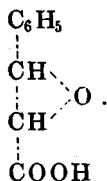
Nach ihrer Entstehung ist man wohl berechtigt, der Säure die nachstehende Constitution beizulegen:



Da nun vorstehende Formel der gegenwärtig allgemein gebräuchliche Ausdruck für eine schon längst bekannte Säure, die Glaser'sche Phenoxyacrylsäure, ist, meine neue Oxysäure aber gänzlich verschieden von dieser ist, so schien eine vergleichende Untersuchung beider umsomehr geboten, als die Glaser'sche Phenoxyacrylsäure in den letzten Jahren erhöhtes Interesse erlangt hat und ein Beweis für die Richtigkeit dieser ihr vindicirten Constitutionsformel bisher von keiner Seite erbracht wurde.

Glaser¹⁾ selbst, welcher sie zuerst dargestellt hat, blieb unerschlüssig, welche Constitution er ihr zuerkennen sollte. Andere Chemiker hielten sie später für Phenylpyrotraubensäure, eine Ansicht, welche auch nicht einen einzigen Wahrscheinlichkeitsgrund für sich hat.

Erst Erlenmeyer²⁾ sprach die Glaser'sche Phenoxyacrylsäure auf Grund theoretischer Betrachtungen bestimmt als wahre Oxysäure an, nannte sie nachträglich nach Analogie mit der Oxyacrylsäure (Oxypropionsäure), für welche Melikoff³⁾ den Namen Glycidsäure vorgeschlagen, dementsprechend Phenylglycidsäure, und stellte für sie die Formel auf:



Es ist nun nicht zu läugnen, dass die Erlenmeyer'sche Formel vieles für sich hat und den übrigen weitaus vorzuziehen ist. Bringt

¹⁾ Ann. Chem Pharm. 147, 100.

²⁾ Diese Berichte XIII, 957.

³⁾ Diese Berichte XIII, 1097.

man jedoch diese Anschauung mit einzelnen bereits bekannten und weiter mit den im Nachstehenden ausführlich mitgetheilten, experimentellen Thatsachen in Zusammenhang, so ist nicht zu verkennen, dass auch der von Erlenmeyer angegebene Ausdruck für die Constitution des phenoxacrylsauren Kalis an Wahrscheinlichkeit verliert.

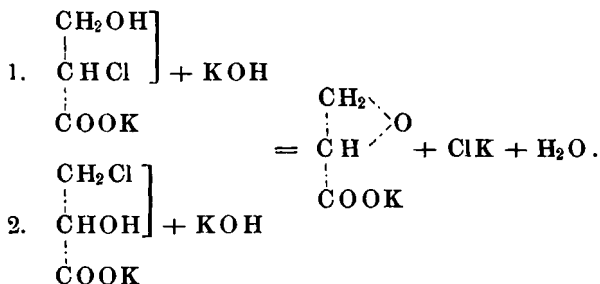
Wie die beiden Dichlorhydrine durch geeignete Behandlung mit Alkalien in dasselbe Epichlorhydrin übergehen, ebenso lassen sich die beiden Chlormilchsäuren, sowohl die β -Chlormilchsäure von O. v. Richter und von Erlenmeyer¹⁾, als die α -Chlormilchsäure von Melikoff²⁾ in eine und dieselbe Glycidsäure überführen.

Die beiden, den Halogenmilchsäuren der Fettreihe correspondirenden Glieder der aromatischen Reihe sind die Glaser'sche³⁾ Phenyl- α -brommilchsäure und die jüngst von Lipp⁴⁾ und Leschhorn⁵⁾ aus Stycerinsäure durch Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure erhaltene Phenyl- β -brommilchsäure.

Es stand nun zu erwarten, dass diese beiden verschiedenen Phenylbrommilchsäuren bei geeigneter Behandlung mit alkoholischem Kali das gleiche phenoxacrylsäure (phenylglycidsäure) Kali liefern würden, vorausgesetzt, dass auch hier wie in der Fettreihe das Bromatom mit dem Hydroxylwasserstoff als Bromwasserstoff abgespalten wird. Tritt jedoch Halogen mit den am Kohlenstoff befindlichen Wasserstoffatomen aus, so müssen die Kalisalze der beiden ungesättigten Hydroxyzimmtsäuren entstehen.

Zur Erläuterung des Gesagten dienen nachstehende Gleichungen:

I.



1) Diese Berichte XIII, 457.

2) Diese Berichte XIII, 271.

3) Ann. Chem. Pharm. 147, 83.

4) Diese Berichte XVI, 1290.

5) Die Arbeit ist noch nicht veröffentlicht.

Aus der Phenyl- α -brommilchsäure konnte diese Säure beim Behandeln mit alkoholischen oder wässrigen Alkalien nicht erhalten werden.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Abspaltung von BrH aus der Phenyl- β -brommilchsäure in der That im Sinne der beiden oben angeführten Gleichungen [II, a und b] erfolgt, während die Phenyl- α -brommilchsäure den BrH nur im Sinne der Gleichung II, b abgibt.

Um weitere Analogien meiner Oxysäure mit der Glycidsäure der Fettreihe festzustellen, habe ich das Verhalten derselben gegen Ammoniak geprüft.

Die Glycidsäure der Fettreihe geht hierbei bekanntlich in eine dem Serin isomere Amidomilchsäure¹⁾ über.

Meine Oxysäure liefert beim Erhitzen mit Ammoniak auf 100° eine schön krystallisirte Phenylamidomilchsäure, welche bei 189—190° ohne Zersetzung schmilzt, während die Glaser'sche Phenylxyacrylsäure unter den gleichen Verhältnissen keine Amidosäure bildet. Die so dargestellte Amidosäure ist wenig löslich in Wasser, unlöslich in Aether, löslich in heissem Alkohol und krystallisirt daraus beim Erkalten in prismatischen Formen. Die Amidogruppe scheint sich in der β -Stellung zu befinden, da die Säure bei anhaltendem Kochen mit Kali wieder Ammoniak entwickelt.

Die Glycidsäure der Fettreihe lagert ferner Halogenwasserstoff an und geht in β -Halogenmilchsäure²⁾ über, welche sehr beständig ist und gut krystallisirte Salze bildet.

Meine Oxysäure nimmt keinen BrH auf und verhält sich hierin ganz wie die Epihydrincarbonsäure von Paschke³⁾ und Hartenstein⁴⁾.

Auch die Glaser'sche Phenylxyacrylsäure vermag keinen Halogenwasserstoff anzulagern.

Dieses scheinbar abnorme Verhalten meiner Säure gegen BrH erklärt sich leicht dadurch, dass einerseits der ausserordentlich negative Charakter der Verbindung der Anlagerung von BrH Widerstand leistet, andererseits der Uebergang der beständigen gesättigten Phenylglycidsäure durch Addition von BrH in eine unbeständigere Verbindung die Phenyl- β -brommilchsäure a priori unwahrscheinlich ist. Aehnliche Gründe dürften auch für die Epihydrincarbonsäure bestehen, welche bei Aufnahme von BrH in eine γ -Brom- β -hydroxybutter-

¹⁾ Diese Berichte XIII, 958 u. 1077.

²⁾ Diese Berichte XIII, 271 u. 958.

³⁾ Journ. pr. Chem. [2], 1. 82.

⁴⁾ Journ. pr. Chem. [2], 7. 297.

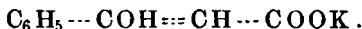
säure übergehen müsste, die jedenfalls auch sehr unbeständiger Natur wäre und leicht zur Lactonbildung Veranlassung geben könnte.

Gebührte dem Glaser'schen phenyloxyacrylsauren Kali die von Erlenmeyer vorgeschlagene Constitution, so wäre zu erwarten, dass sie bei der Reduktion in die beständigere der beiden Phenylmilchsäuren, also in die α -Phenylmilchsäure Erlenmeyer's überginge. Sie giebt aber in der That nicht die α -, sondern die β -Phenylmilchsäure vom Schmp. 94°. Diese Reduktion ist bisher nicht gelungen; ich kam aber zu dem gewünschten Resultat, als ich statt des Kaliumsalzes der Säure den Ester derselben der Reduktion mit Natriumamalgam unterwarf.

Die erwartete α -Phenylmilchsäure entsteht dagegen leicht, wenn man meine Oxysäure mit Natriumamalgam reducirt, und sie ist durch ihren Schmelzpunkt und die von Erlenmeyer für die α -Säure angegebenen Eigenschaften zweifellos charakterisirt.

Diese Thatsachen führen zu folgenden Schlüssen:

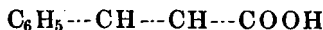
1. Das aus der Phenyl- α -brommilchsäure von Glaser dargestellte phenoxyacrylsäure Kali besitzt die von Erlenmeyer angenommene Struktur nicht, ist auch kein phenylpyrotraubensaures Salz, sondern β -hydroxyzimmtsäures Kali



2. Die aus der isomeren Phenyl- β -brommilchsäure erhaltenen Kalisalze sind nicht identisch mit dem Glaser'schen; das eine ist α -hydroxyzimmtsäures Kali $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH}=\text{COH---COOK}$. Das andere phenylglycidsäures Kali $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH---CH---COOK}$.



3. Meine neue Oxysäure ist die wahre Phenylglycidsäure:



Hieran anknüpfend möchte ich neuerdings¹⁾ darauf hinweisen, welch' wesentlichen Einfluss der Eintritt der Phenylgruppe auf den Charakter der Verbindungen ausübt. Während die beiden Halogenmilchsäuren der Fettreihe beständige und gut krystallisirte Salze bilden, zeigen die beiden Phenylhalogenmilchsäuren, obwohl für sich beständig, eine grosse Unbeständigkeit in ihren Salzen. Während die ersteren bei Behandlung mit alkoholischem Kali das gleiche glycidsäure Kali liefern, gaben die der aromatischen Reihe die Kalisalze ungesättigter Hydroxysäuren und die Phenyl- β -brommilchsäure ausserdem in geringer Menge phenylglycidsäures Kali.

¹⁾ Diese Berichte XV, 1945.

Andererseits zeigen die Glycidsäuren beider Reihen wieder bemerkenswerthe Analogien.

Die Glycidsäure der Fettreihe ist eine beständige Säure und bildet auch beständige Salze; das gleiche Verhalten zeigt die Phenylglycidsäure und ist ihre Beständigkeit ein weiteres Moment für die Annahme einer wahren Glycidsäure, während die Unbeständigkeit der Glaser'schen Phenyl-oxyacrylsäure auf die Gegenwart einer ungesättigten Hydroxysäure hindeutet. Der von Erlenmeyer der Glycidsäure vindicirte Zerfall in Kohlensäure und Phenyläthylaldehyd trifft also nicht für diese zu, sondern für die ungesättigten Hydroxysäuren.

Die hier aufgefundene Thatsache, dass das Glaser'sche phenyl-oxyacrylsäure Kali nicht das Salz einer Glycidsäure, sondern einer β -Hydroxymzimtsäure ist, einerseits, die Beständigkeit dieses Kaliumsalzes aber andererseits bringt uns scheinbar mit einem vor einiger Zeit von Erlenmeyer¹⁾ aufgestellten Princip in Conflict, nach welchem alle sekundären und tertiären Alkohole mit doppelt gebundenem Kohlenstoff nicht existenzfähig seien, sondern sich in die entsprechenden Aldehyde resp. Ketone umlagern. Und diese Regel scheint nach Erlenmeyer²⁾ auch Geltung zu haben für die ungesättigten Hydroxysäuren. Es müsste sonach das β -hydrozimmtsaure Kali in benzoylessigsäures und das α -hydrozimmtsaure Kali in phenylpyrotraubensaures Kali übergehen, was nicht der Fall ist.

Will man aber aus den Salzen die entsprechenden Säuren frei machen, so tritt die Erlenmeyer'sche Regel wieder in Kraft und man kann dann mit Hilfe der von Erlenmeyer angenommenen unbeständigen Lactonbildung auch hier die Entstehung von Phenyläthylaldehyd und Glycerinsäure ganz gut erklären.

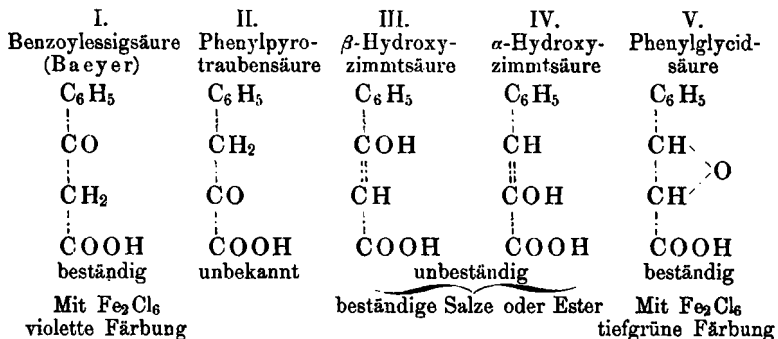
Bekanntlich machen auch die Phenole eine Ausnahme von dieser Regel, und es scheint, dass die Salz- oder Esterbildung bei den Hydroxymzimtsäuren denselben Einfluss auf die Beständigkeit der Verbindung ausübt, wie der ringförmige Schluss in den Phenolen.

Von den 5 theoretisch möglichen isomeren Oxysäuren (d. h. den in der Seitenkette oxydirten) der Zimtsäure und Hydrozimmtsäure sind also bis jetzt 4 bekannt: die Benzoylessigsäure von Baeyer³⁾, die beiden Hydroxymzimtsäuren in der Form ihrer Salze oder Ester und die Phenylglycidsäure. Es fehlt somit noch ein Glied dieser Reihe, nämlich die Phenylpyrotraubensäure, deren Darstellung bis jetzt noch nicht gelungen, deren Existenzfähigkeit aber kaum zu bezweifeln ist.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 309.

²⁾ Diese Berichte XIV, 322.

³⁾ Diese Berichte XV, 2705; XVI, 2128.



Es erübrigt zum Schlusse noch einige Worte über die hier beschriebene Condensation im Vergleich mit der Perkin'schen Reaktion anzufügen.

Während bei der Perkin'schen Reaktion das Aldehydsauerstoffatom sich mit zwei Wasserstoffatomen des dem Carboxyl benachbarten Kohlenstoffatoms zu Wasser vereinigt und hierbei Bindung von Kohlenstoff mit Kohlenstoff erfolgt, findet bei der Wechselwirkung zwischen Benzaldehyd und Hippursäure bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid eine Condensation in der Weise statt, dass der Sauerstoff des Aldehydradicals mit je einem Wasserstoff vom Kohlenstoff und Stickstoff der Hippursäure unter Wasserbildung in Reaktion tritt, d. h. es findet eine Condensation in dem Sinne statt, dass sich Kohlenstoff zugleich mit Kohlenstoff und Stickstoff unter Wasserabscheidung verbindet. Diese Reaktion der Hippursäure mit Aldehyden erlaubt eine sehr allgemeine Anwendung und möchte ich bitten, mir dieses Arbeitsgebiet einige Zeit zu überlassen.

München, den 23. November 1883. Chemisches Laboratorium
der technischen Hochschule.

498. F. Urech: Untersuchungen über den Einfluss der Quantität der Bestandtheile der Fehling'schen Kupferlösung auf die Geschwindigkeit der Kupferoxydulausscheidung durch Invertzucker.

(Eingegangen am 23. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

[Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Stuttgart.]

Die vorige Untersuchung über diese Reaktionsgeschwindigkeit (diese Berichte XV, 2685) bezog sich auf Anwendung überreaktionsäquivalenter Invertzuckermengen und ergab, dass bei Ueberschuss von Invertzucker auch der Verlauf der Reduktion schneller ist. Es kann ein solches Verhalten schon gefolgert werden aus der Fundamental-