

521. E. Erlenmeyer jun.: Zur Kenntniss der Phenyl- α - und der Phenyl- α - β -Oxypropionsäure.

(Eingegangen am 8. August.)

In meiner ersten Mittheilung¹⁾ habe ich die Ansicht ausgesprochen, dass die von Plöchl als wahre Phenylglycidsäure betrachtete Oxy-säure Phenylbrenztraubensäure sei, und angegeben, dass dieselbe mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin, sowie mit Thiophen in Reaction tritt. Der Schluss von dieser Reaction auf das Vorhandensein einer Carboxylgruppe, so zwar, dass dieselbe einer Carboxylgruppe benachbart steht, ist nach den vielfachen Beobachtungen, welche in den Laboratorien von E. Fischer und V. Meyer gemacht wurden, vollständig gerechtfertigt. Inzwischen ist es W. Wislicenus²⁾ gelungen, durch eine sehr schöne Synthese Phenylbrenztraubensäure, d. i. Phenyl- α -oxypropionsäure darzustellen. Er findet, dass dieselbe in ihren Eigenschaften mit der Säure von Plöchl übereinstimmt und auch das von mir erwähnte Phenylhydrazinproduct liefert.

Als weitere Stütze für meine Ansicht theile ich noch mit, dass die Plöchl'sche Säure mit *o*-Toluylendiamin eine Verbindung bildet, die dem Chinoxalin Hinsberg's³⁾ von der Brenztraubensäure der Fettreihe in allen Punkten ähnlich ist. Das schon früher erwähnte Hydroxylaminproduct lässt sich durch Reduction, analog der Bildung des Alanins aus α -Isonitrosopropionsäure, nach Gutknecht⁴⁾ in Phenylalanin überführen.

Die Plöchl'sche Säure muss also die Constitution der Phenyl- α -oxypropionsäure haben, während für die Glaser'sche Penyloxyacrylsäure, die von Erlenmeyer sen. angenommene Constitution der Phenylglycidsäure (Phenyl- α - β -oxypropionsäure) wieder an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

Im Einklang mit dieser letzten Annahme stehen auch die von Lipp⁵⁾ mitgetheilten Beobachtungen:

1. Dass *p*- und *o*-Nitrophenyloxyacrylsäure in gleicher Weise, wie die Glycidsäure der Fettreihe Chlorwasserstoff addiren und in die entsprechenden β -Chlormilchsäuren übergehen.

2. Dass aus diesen β -Chlormilchsäuren ebenso wie aus den entsprechenden α -Chlormilchsäuren durch Behandeln mit Alkali *p*- resp. *o*-Nitrophenyloxyacrylsäuren wiedergewonnen werden können.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2576.

²⁾ Diese Berichte XX, 591.

³⁾ Liebig's Ann. 237, 351.

⁴⁾ Diese Berichte XIII, 1118.

⁵⁾ Diese Berichte XIX, 2643

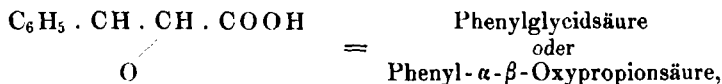
Es war mir hiernach wahrscheinlich, dass sich Bedingungen finden lassen mussten, unter welchen sich auch die Glaser'sche Phenyl-oxyacrylsäure in Bezug auf Chlorwasserstoffaddition analog der Glycidsäure der Fettreihe und analog den Nitrophenyloxyacrylsäuren verhalte.

In der That wird von phenyloxyacrylsaurem Natron, das in absolutem Aether suspendirt ist, trocknes Chlorwasserstoffgas unter starker Erwärmung in grosser Menge aufgenommen und die neu gebildete Säure lässt sich aus der vom ausgeschiedenen Chlornatrium getrennten Lösung in krystallisirtem Zustand gewinnen. Diese zeigt denselben Schmelzpunkt wie die von Leschhorn¹⁾ aus Phenylglycerinsäure mit Chlorwasserstoff erhaltene Phenylchlormilchsäure und stimmt mit dieser in allen übrigen Eigenschaften überein. Da nun die Säure von Leschhorn Phenyl- β -Chlor- α -Hydroxypropionsäure ist, so dürfte hiermit erwiesen sein, dass die Phenyloxyacrylsäure ebenso wie die gewöhnliche Glycidsäure Halogenwasserstoff zu addiren vermag und zwar auch so, dass das Halogen in die β -Stellung geht.

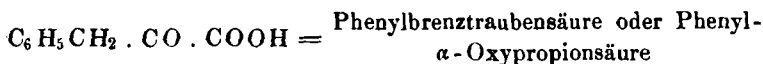
Behandelt man diese Phenyl- β -Halogenmilchsäure mit alkoholischem Kali, so erhält man viel harzige Producte und es gelingt schwer Phenyloxyacrylsaures Salz zu isoliren. Wendet man dagegen eine wässrige Lösung von Natronhydrat an, so bekommt man sogar direct eine Ausscheidung von festem Salz, welches mit dem aus Phenyl- α -Chlormilchsäure dargestellten phenyloxyacrylsaurem Natron identisch ist.

Nach diesen Beobachtungen stimmt also auch die nicht nitrirte Phenyloxyacrylsäure in ihrem Verhalten mit der Glycidsäure der Fettreihe derart überein, dass an dem Vorhandensein eines glycidartig gebundenen Sauerstoffatoms in ihr nicht mehr gezweifelt werden kann.

Die Frage nach der Constitution der beiden isomeren Phenyloxypropionsäuren scheint mir somit erledigt, die Constitution der Glaser'schen Säure ist durch die Formel:



die der Plöchl'schen Säure durch die Formel:



auszudrücken.

Ausführliche Abhandlung bleibt vorbehalten.

Frankfurt a. M., den 6. August 1887.

¹⁾ Inauguraldissertation, Würzburg 1884, 23.