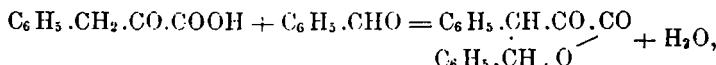


160. W. Dieckmann: Zur Kenntnis
der Phenyl-glycerinsäure und Phenyl-brenztraubensäure.

[Mitteil. a. d. Chem. Laborat. d. Kgl. Bayrisch. Akademie d. Wissensch. z. München.]
(Eingeg. am 29. März 1910; mitget. in der Sitzung von Hrn. G. Lockemann.)

Die Beobachtung, daß Benzal-phenylglycerinsäure durch Kochen mit Eisessig-Salzsäure in α -Oxo- β,γ -diphenyl-butyrrolacton übergeführt wird (vergl. die voranstehende Mitteilung), führte zu einigen Versuchen über das Verhalten der Phenyl-glycerinsäure und Phenyl-brenztraubensäure, über die im Nachfolgenden kurz berichtet werden soll.

Zunächst wurde festgestellt, daß Phenylglycerinsäure¹⁾ und Benzaldehyd beim Kochen mit Eisessig-Salzsäure ebenso wie Benzal-phenylglycerinsäure unter Bildung von α -Oxo- β,γ -diphenylbutyrolacton reagieren. Da nun dieses Oxolacton nach Erlenmeyer jr.²⁾ durch Kondensation von Phenylbrenztraubensäure und Benzaldehyd im Sinne der Formel:



entsteht, so ist seine Entstehung aus Phenylglycerinsäure und Benzaldehyd auf intermediäre Bildung von Phenylbrenztraubensäure zurückzuführen.

Dieser Übergang vollzieht sich, wie weitere Versuche zeigten, außerordentlich leicht unter den verschiedensten Bedingungen. Phenylbrenztraubensäure ist neben ihren Umwandlungsprodukten nachweisbar beim Kochen der Phenylglycerinsäure mit 20—50-prozentiger Schwefelsäure und entsteht auch beim Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure ähnlich leicht, wie sie sich nach Erlenmeyer jr.³⁾ bei Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf Phenylglycidsäure bildet. Sehr glatt kann die gleiche Umwandlung auch erzielt werden

¹⁾ Die Versuche wurden mit der durch Oxydation von Zimtsäure leicht zugänglichen Phenylglycerinsäure vom Schmp. 141° durchgeführt, verließen aber qualitativ auch bei Anwendung von Phenylglycerinsäure vom Schmp. 121° in gleicher Weise.

²⁾ Erlenmeyer jr. und Knight, diese Berichte **27**, 2224 [1894]; Erlenmeyer jr. und Lux, diese Berichte **31**, 2222 [1891].

³⁾ Diese Berichte **33**, 3001 [1900]. Im Hinblick auf den leichten Übergang von Phenylglycerinsäure in Phenylbrenztraubensäure dürfte die Bildung von Phenylbrenztraubensäure aus Phenylglycidsäure, entgegen Erlenmeyers Ansicht, kaum als intramolekulare Reaktion aufzufassen, sondern auf intermediäre Bildung von Phenyl- β -chlormilchsäure zurückzuführen sein.

durch längeres Kochen der Phenylglycerinsäure mit Essigsäureanhydrid, wobei statt der erwarteten Diacetyl-phenylglycerinsäure in guter Ausbeute *O*-Acetyl-phenylbrenztraubensäure (Acetyl- α -oxyimtsäure), $C_6H_5 \cdot CH \cdot C(O \cdot COCH_3) \cdot COOH$ resultiert. Diese Säure entsteht auch aus Phenylbrenztraubensäure beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und wird durch Alkalien in Essigsäure und Phenylbrenztraubensäure gespalten.

Alle diese Übergänge zeigen, daß die allgemein beobachtete Umwandlung der Atomgruppierung $.CH(OH) \cdot CH(OH)$. in $.CH \cdot C(OH)$. resp. $.CH_2 \cdot CO$, auch bei der Phenylglycerinsäure sehr leicht erfolgt, und sind zweifellos auf direkte oder indirekte (unter Bildung von Zwischenprodukten wie $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH(OH) \cdot COOH$ resp. $C_6H_5 \cdot CH(O \cdot COCH_3) \cdot CH(O \cdot COCH_3) \cdot COOH$ verlaufende) Abspaltung von Wasser zurückzuführen¹⁾.

Das aus Phenylglycerinsäure vom Schmp. 141° beim Kochen mit Essigsäureanhydrid vermutlich primär entstehende Diacetylderivat der Phenyl-glycerinsäure (vom Schmp. 141°) konnte glatt erhalten werden durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und wenig konzentrierter Schwefelsäure. Durch Alkali wird es in Essigsäure und Phenylglycerinsäure vom Schmp. 141° gespalten und durch längeres Kochen mit Essigsäureanhydrid in *O*-Acetyl-phenylbrenztraubensäure übergeführt.

Experimentelles.

Ein molekulares Gemisch von Phenylglycerinsäure vom Schmp. 141° und Benzaldehyd wurde mit überschüssiger Eisessig-Salzsäure am Rückflußkühler gekocht, wobei langsame Abspaltung von Kohlensäure auftrat. Das bräunlich gefärbte Reaktionsgemisch hinterließ nach etwa 15-stündigem Kochen beim Eindampfen auf dem Wasserbad einen krystallinischen Rückstand, aus dem durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder durch Reinigung über das schwer lösliche Natriumsalz als Hauptprodukt α -Oxo- β,γ -diphenyl-butyrolacton vom Schmp. 210° gewonnen wurde. Zeigt die intensiv grüne Eisenchloridreaktion und alle von Erlenmeyer jr. für das Oxolacton²⁾ angegebenen Eigenschaften. Wird von Permanganat momentan oxydiert und ist mit Alkali scharf titrierbar.

¹⁾ Vergl. dazu u. a. v. Baeyer, diese Berichte **3**, 63 [1870]; Wohl und Oesterlin, diese Berichte **34**, 1139 [1901] und die Arbeiten von Tiffeneau.

²⁾ Erlenmeyer jr. loc. cit. In vorzüglicher Ausbeute konnte das α -Oxo- β,γ -diphenylbutyrolacton durch ca. 15-stündigtes Kochen eines molekularen Gemisches von Phenylbrenztraubensäure und Benzaldehyd mit Eisessig und auch durch 24-stündigtes Kochen von Phenylcyanbrenztraubensäureester und Benzaldehyd mit Eisessig-Salzsäure gewonnen werden.

0.1845 g erforderten zur Neutralisation 7.3 ccm $\frac{1}{10}\text{-n}$. Kalilauge (statt ber. 7.32 ccm).

Bildung von Phenyl-brenztraubensäure und ihren Umwandlungsprodukten aus Phenylglycerinsäure war qualitativ durch die charakteristische Eisenchloridreaktion nachweisbar beim Kochen oder Eindampfen auf dem Wasserbad mit 20-prozentiger Schwefelsäure und ebenso auch beim Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure. Die Ätherauszüge der nach dem Erkalten trüben Lösungen zeigten nach Zusatz von verdünnter Eisenchloridlösung sehr deutlich die von Erlenmeyer jr.¹⁾ beschriebene, charakteristische Reaktion der Phenylbrenztraubensäure (Dunkelgrünfärbung, die allmählich verschwindet und beim Durchschütteln mit der Ätherlösung wieder auftritt)²⁾. In reiner Form konnte Phenylbrenztraubensäure vom Schmp. 154° durch mehrstündigtes Kochen von Phenylglycerinsäure (141°) mit dem ca. 8-fachen Gewicht 50-prozentiger Schwefelsäure erhalten werden, wobei sie aus der schwefelsauren Lösung beim Erkalten in farblosen Blättchen auskristallisierte und sich von ausgeschiedenen ölichen Kondensationsprodukten leicht trennen ließ³⁾.

O-Acetyl-phenylbrenztraubensäure (Acetyl- α -oxyzimtsäure), $C_6H_5\cdot CH\cdot C(O\cdot COCH_3)\cdot COOH$, schied sich in guter Ausbeute aus dem durch 10–20-stündiges Kochen von Phenylglycerinsäure mit der 5-fachen Menge Essigsäureanhydrid erhaltenen Reaktionsgemisch beim Behandeln mit Wasser kristallinisch ab und wurde durch Umkristallisieren aus 50-prozentiger Essigsäure in farblosen, feinen Krystallen vom Schmp. 169–171° rein erhalten.

0.1772 g Sbst.: 0.4168 g CO_2 , 0.0795 g H_2O .

$C_{11}H_{10}O_4$. Ber. C 64.08, H 4.86.

Gef. » 64.15, » 4.99.

Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, mäßig in Äther und Chloroform schwer in Benzol und Ligroin. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Wird durch Alkali in Essigsäure und Phenylbrenztraubensäure vom Schmp. 154° gespalten.

Titration: 0.2638 g brauchten zur Neutralisation 1.24 ccm $\frac{1}{10}\text{-n}$. KOH und bei Zusatz überschüssigen Alkalis weitere 1.32 ccm, statt ber. je 1.28 ccm.

Die gleiche *O*-Acetyl-phenylbrenztraubensäure (Acetyl- α -oxyzimtsäure) wurde glatt auch durch ca. 3-stündiges Kochen von Phenylbrenztraubensäure mit der 5-fachen Menge Essigsäureanhydrid gewonnen.

0.2098 g Sbst.: 0.4922 g CO_2 , 0.0957 g H_2O .

$C_{11}H_{10}O_4$. Ber. C 64.08, H 4.85.

Gef. » 63.98, » 5.07.

¹⁾ Erlenmeyer jr., diese Berichte **33**, 3001 [1900].

²⁾ Auch Phenyl- α -chlormilchsäure lieferte bei gleicher Behandlung, wenn auch weniger glatt, die gleichen Produkte.

³⁾ Vergl. Erlenmeyer, Ann. d. Chem. **333**, 231.

Titration: 0.3821 g Sbst. brauchten zur Neutralisation 1.85 ccm $\frac{1}{1-n}$. Kalilauge (ber. 1.854) und bei Behandlung mit überschüssiger Kalilauge weitere 1.85 ccm unter Bildung von Phenylbrenztraubensäure.

Diacetyl derivat der Phenyl-glycerinsäure vom Schmp. 141°,
 $C_6H_5\cdot CH(O\cdot COCH_3)\cdot CH(O\cdot COCH_3)\cdot COOH$.

Phenylglycerinsäure (141°) wurde in der $2\frac{1}{2}$ -fachen Menge Essigsäure-anhydrid suspendiert und mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt, worauf unter starker Erwärmung Lösung eintrat. Nach kurzem Aufkochen zur Vollendung der Reaktion wurde das auch beim Abkühlen klar bleibende Reaktionsgemisch nach Zusatz von Natriumacetat (in der zur Entfernung freier Schwefelsäure nötigen Menge) auf dem Wasserbad von Essigsäureanhydrid befreit. Der direkt oder bei Behandlung mit Wasser kristallinisch erstarrnde Rückstand lieferte beim Umkristallisieren aus Wasser oder verdünnter Essigsäure die Diacetyl-phenylglycerinsäure in farblosen Blättchen vom Schmp. 88–90°, deren Analyse und Titration auf den Gehalt von $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser hindeuten.

0.1938 g Sbst.: 0.4038 g CO_2 , 0.1026 g H_2O .



Gef. » 56.83, » 5.92.

Titration: 0.1242 g Sbst. brauchten zur Neutralisation 4.5 ccm $\frac{1}{10-n}$. Kalilauge (ber. 4.51 ccm) und beim Stehen mit überschüssiger Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur weitere 9 ccm (ber. für Abspaltung von 2 Acetylgruppen $2 \times 4.51 = 9.02$ ccm).

Schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Benzol und Chloroform. Wird durch Alkali schon in der Kälte unter Rückbildung von Phenylglycerinsäure (Schmp. 141°) gespalten, durch längeres Kochen mit Essigsäureanhydrid in *O*-Acetyl-phenylbrenztraubensäure übergeführt.

161. W. Dieckmann: Zur Kenntnis der Phenyl-glycidsäure.

[Mitt. a. d. Chem. Laborat. d. Kgl. Bayrischen Akad. d. Wissensch. zu München.]
(Eingeg. am 29. März 1910; mitget. in der Sitzung von Hrn. G. Lockemann.)

In der Literatur wird die Phenyl-glycidsäure¹⁾ als sehr unbeständige, schon bei gewöhnlicher Temperatur in Kohlensäure und Phenylacetaldehyd zerfallende Substanz beschrieben und eine nach H. Erdmann²⁾ aus Zimtsäure durch sukzessive Einwirkung von unterbromiger Säure und Alkali in Form ihres Alkalosalzes entstehende

¹⁾ Erlenmeyer sen., diese Berichte 13, 308 [1880].

²⁾ D. R.-P. 107228. Beilsteins Handbuch II, Erg. 1035.