Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band X. Jahrgang 1880.

München.
Akademische Buchdruckerei von F. Straub.
1880.

In Commission bei G. Franz.

Herr Erlenmeyer spricht:

Ueber Phenylmilchsäuren.

Ausser den beiden bezüglich ihrer Constitution genau gekannten Milchsäuren — der Aethyliden- oder Gährungsmilchsäure und der Aethylenmilchsäure oder Hydracrylsäure giebt es bekanntlich noch eine dritte Milchsäure, welche im Fleischsaft enthalten ist und daher Fleischmilchsäure oder wohl auch Paramilchsäure genannt wurde. Wiewohl die Salze der letzteren verschieden sind von den entsprechenden Salzen der beiden anderen Säuren so liefert sie doch mit PCl_5 dasselbe Chlorür wie die Aethylidenmilchsäure und zersetzt sich auch wie diese beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in Aethylaldehyd und Ameisensäure, man hält sie desshalb für physikalisch isomer mit der Aethylidenmilchsäure.

Die Aethyliden- und die Aethylenmilchsäure sind Hydroxypropionsäuren, die sich derart von einander unterscheiden, dass sich in der ersteren das Hydroxyl an der Stelle von 1 H-atom in dem CH_2 der Propionsäure, in der letzteren an der Stelle von 1 H-atom in CH_3 befindet. Man hat die Stellung des Hydroxyls in der Aethylidenmilchsäure auch als α-Stellung, die in der Aethylenmilchsäure als β-Stellung resp. die erstere Säure als α-Hydroxy- die letztere als β-Hydroxypropionsäure bezeichnet:

CH_3	$CH_2\,OH$
|	|
CHOH	CH_2
|	|
COOH	COOH
α-Hydroxypropions Aethylidenmilchsäure)	β-Hydroxypropionsäure (Aethylenmilchsäure)

Ist nun noch 1 H-atom in einer der beiden Säuren durch Phenyl ersetzt so resultiren die Phenylmilchsäuren. Wie man leicht sieht, sind deren 4 metamere denkbar; je nachdem 1 H-atom am Endkohlenstoffatom, oder am mittleren durch Phenyl substituirt ist.

Drei von diesen Säuren sind bisher schon bekannt gewesen. In zwei derselben, der Tropasäure und der Atrolactinsäure befindet sich das Phenyl am mittleren Kohlenstoffatom. In der dritten der sog. Glaser'schen Phenylmilchsäure vertritt das Phenyl 1 H-atom am Endkohlenstoffatom und zwar wie Glaser, Fittig und andere Chemiker angenommen haben am Endkohlenstoffatom der α-Hydroxypropionsäure. Man dachte sich daher allgemein die Constitution dieser Säure so:

$C_6\,H_5$
|
CH_2
|
CHOH
|
COOH

Ich habe nun vor einiger Zeit[1]) auf Grund früherer und neuerer Beobachtungen die Ansicht ausgesprochen, dass der Glaser'schen Phenylmilchsäure die Constitution:

$C_6\,H_5$
|
CHOH
|
CH_2
|
COOH

1) Berl. Ber. 12.

zukomme, dass sie also nicht Phenyl α- sondern Phenylβ-hydroxypropiansäure sei. Gleichzeitig versprach ich die α-Säure aus Phenyläthylaldehyd und Blausäure mit Salzsäure darzustellen. Es ist mir nun in der That gelungen diese Säure in der angegebenen Weise zu gewinnen.

Der Schmelzpunkt der aus Wasser krystallisirten Säure liegt bei 97 bis 98° also etwa 4—5° höher, als der der Glaser'schen Säure. In Wasser ist sie schwerer löslich, als letztgenannte, ebenso verhält es sich mit der Löslichkeit der Zinksalze der beiden Säuren.

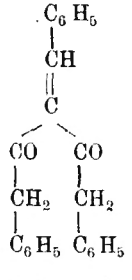
Da man nun immerhin noch sagen konnte, die von mir dargestellte Säure unterscheide sich von der Glaser'schen nur in der Weise wie die Gährungsmilchsäure von der Fleischmilchsäure, so habe ich die beiden Phenylmilchsäuren nebeneinander mit verdünnter Schwefelsäure in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. Bei der Temperatur des siedenden Wasserbads wurde die Glaser'sche Säure nach kurzer Zeit zersetzt, während meine Säure auch nach tagelangem Erhitzen im Wasserbad keinerlei Veränderung zeigte. Die Zersetzungsproducte der ersteren bestanden der Hauptsache nach aus Zimmtsäure, einer geringen Menge von Styrol, etwas von der Styrolzimmtsäure von Fittig und Erdmann[1]) und entsprechend diesen beiden letzteren Substanzen etwas CO_2. Meine Säure fing erst bei 130° an zersetzt zu werden und zwar wurde sie wie ich erwartet hatte in Phenyläthylaldehyd und Ameisensäure gespalten. Erhitzt man sie mit verdünnter Schwefelsäure auf 200° so bildet sich CO, SO_2 und ein Condensationsproduct des Phenyläthylaldehyds von der Zusammensetzung $C_{24}H_{20}O_2$[2]) das in seideglänzenden Blättchen krystallisirt und bei etwa 102° schmilzt.

1) Berl. Ber. 12. 1739.

2) Die Constitution desselben lässt sich vielleicht durch die Formel

Wäre die Glaser'sche Säure von der meinigen nur wie Fleischmilchsäure von Gährungsmilchsäure verschieden, so hätte sie wie die meinige als Zersetzungsproducte Aldehyd und Ameisensäure liefern müssen. Da sie aber statt dessen mit gleicher Leichtigkeit wie die Hydracrylsäure Wasserbestandtheile abgiebt und in Phenylacrylsäure übergeht, so bleibt kaum mehr ein Zweifel, dass sie so constituirt ist, wie ich es angenommen habe, dass sie in der That Phenyl-βhydroxypropionsäure ist, welche zu der von mir dargestellten Säure in derselben Beziehung steht, wie die Hydracrylsäure zur Gärungsmilchsäure.

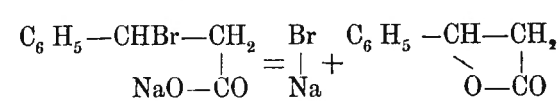
Wenn sich nun in der Glaser'schen Phenylmilchsäure das Hydroxyl in der β-Stellung befindet, so muss nach den Beobachtungen von Glaser einerseits und von Fittig andererseits in den Halogenwasserstoffadditionsproducten der Zimmtsäure das Halogenatom ebenfalls die β Stellung einnehmen[1]). Es lässt sich dann auch, wie Fittig selbst zugiebt, die Bildung des Styrols aus Phenylβhalogenpropionsäure beim Behandeln mit kohlensaurem Natrium leichter



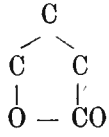
ausdrücken.

1) Ich halte es für unzweifelhaft, dass alle Halogenwasserstoffadditionsproducte von sog. ungesättigten Säuren, welche der Zimmtsäure resp. der Acrylsäure ähnlich constituirt sind, das Halogenatom in der β-Stellung enthalten. So ist auch wie aus Versuchen hervorgeht, die Herr Marx in meinem Laboratorium angestellt hat der Jodwasserstoffadditionsproduct der Crotonsäure nicht wie Hemilian angiebt, α- sondern β-Jodbuttersäure.

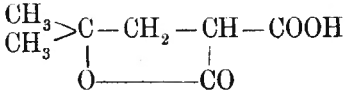
verstehen, als nach der Annahme von Fittig. Das anfangs entstehende Natriumsalz der Phenylβhalogenpropionsäure erleidet durch die grosse Verwandtschaft des Halogens zum Natrium eine innere Zersetzung:



Das so gebildete innere Esteranhydrid ist aber nicht existenzfähig, es spaltet sich in Styrol $C_6H_5-CH=CH_2$ und CO_2, wie leicht zu sehen ist. Es scheint mir, dass solche innere Anhydride überhaupt erst dann existenzfähig sind, wenn sie mindestens die Gruppe



enthalten, welche bekanntlich auch in den Anhydriden der Bernsteinsäure und deren kohlenstoffreicheren Analogen, dann in dem Phtalsäureanhydrid, den Phtaleïnen etc. vorhanden ist. Ich glaube desshalb auch nicht, dass die Terebinsäure so constituirt ist, wie es Fittig annimmt, sondern so:



und ich denke mir alle derartigen inneren Esteranhydride, wenn sie keinen doppelt gebundenen Kohlenstoff enthalten, in ähnlicher Weise constituirt.

Zum Schluss möchte ich noch mittheilen, dass Herr Lipp in meinem Laboratorium damit beschäftigt ist, die Phenylaethylidenmilchsäure (Phenylαhydroxypropionsäure) noch in der Art darzustellen, dass er Phenylacetylcyanür in das Amid

der Phenylpyrotraubensäure und in diese selbst überführt und diese dann mit Wasserstoff verbindet wie es folgende Formeln ausdrücken:

$$C_6H_5-CH_2-CO-CN+H_2O=C_6H_5=CH_2-CO-CONH_2$$
$$+H_2O=C_6H_5-CH_2-CO-COONH_4$$

$$C_6H_5-CH_2-CO-COOH+H_2=C_6H_5-CH_2-CHOH-COOH.$$