

312. E. Erlenmeyer jun.: Ueber die Trennung des Zimmtsäuredibromids in optisch active Componenten.

(Eingegangen am 18. Juni; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Wie ich in meiner Abhandlung in den Ann. d. Chem. 271, 137 mitgetheilt habe, ist mir die Zerlegung des Zimmtsäuredibromids in optisch active Componenten ebenso wie die Trennung der Phenylbrommilchsäure gelungen. Hr. Liebermann hat sich nun, obgleich ich ihn sowohl mündlich als schriftlich von diesem Resultat in Kenntniss gesetzt hatte, ebenfalls mit der Zerlegung des Zimmtsäuredibromids beschäftigt und hat seine Untersuchungen vermöge der ihm zu Gebote stehenden reichlicheren Hülfsmittel und Hülfskräfte rascher fortgeführt, als es mir im meinen Verhältnissen möglich war.

Ich kann mich deshalb darauf beschränken, nur kurz die bisher von mir gewonnenen Resultate mitzutheilen.

Zunächst habe ich versucht, die Trennung genau so auszuführen, wie bei der Phenylbrommilchsäure, indem ich in absolut alkoholischer kalter Lösung 1 Mol.-Gew. Cinchonin und 1 Mol.-Gew. Dibromid auf einander wirken liess. Unter dieser Bedingung erhält man aber die Gesamtmenge der zu erwartenden Salze ausgeschieden und die aus dem Salze abgeschiedene Säure ist natürlich inaktiv. Ich dachte mir nun, dass wenn man auf 2 Mol.-Gew. Dibromid nur 1 Mol.-Gew. Cinchonin zusammenbrächte, es gelingen könnte, nur das Salz der einen Säure zu erzeugen und die andere Säure in der alkoholischen Lösung zu halten. In der That erhält man auf diese Weise active Dibromide von entgegengesetzter Drehungsrichtung. Ich habe l. c. die Stärke der Drehung *etwa so stark*, wie die der Weinsäure angegeben, da ich von vornherein der Ueberzeugung war, dass die Trennung keine vollständige sei und eine genaue Bestimmung von α_D zunächst überflüssig wäre.

Die Anordnung des Versuchs war die folgende:

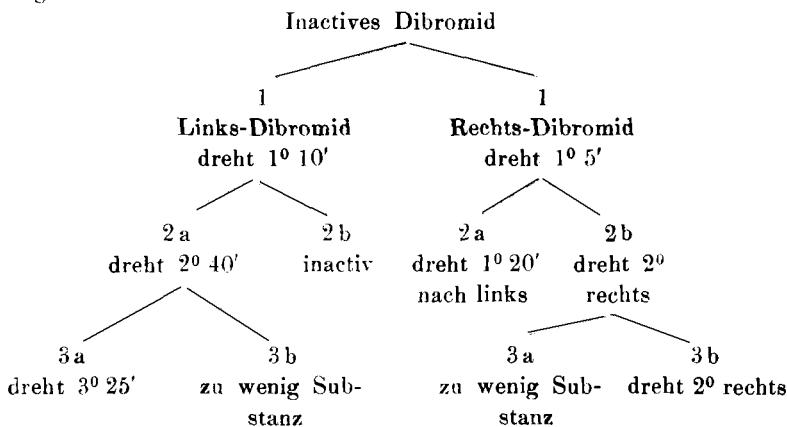
Man bringt 10 g Zimmtsäuredibromid und 5 g trockenes präcipitirtes Cinchonin in 30 ccm kaltem absoluten Alkohol zusammen. Nach einigen Augenblicken findet fast vollständige Lösung statt und einige Zeit später beginnt die Ausscheidung eines krystallinischen Cinchoninsalzes. Nach mehrstündigem Stehen wird der Niederschlag abgesaugt, mit absolutem Alkohol gewaschen und endlich auf porösem Thon getrocknet.

Giesst man das alkoholische Filtrat in viel Wasser, so scheidet sich ein dicker, flockiger Niederschlag ab, der sich gut absaugen und trocknen lässt, während man beim umgekehrten Verfahren, wenn man zu dem alkoholischen Filtrat Wasser giesst, eine dicke, ölige, stark klebrige Ausscheidung erhält, die erst sehr langsam fest wird.

Diese Ausscheidung besteht zum Theil aus freiem rechtsdrehenden Dibromid und zum Theil aus Dibromidecinchoninsalz, aus dem ebenfalls rechtsdrehendes Dibromid gewonnen wird. Die direct abgeschiedene Substanz ist reines Salz ohne Beimengung von freiem Dibromid und ergibt beim Zersetzen linksdrehendes Dibromid.

Die Zersetzung wird am besten durch verdünnte Salzsäure in der Kälte hervorgebracht. Die aus den beiden Abscheidungen durch Behandeln mit Salzsäure erhaltenen Mengen von Dibromid sind wechselnd, doch überwiegt stets die Menge des nach rechts drehenden Dibromids.

Das folgende Beispiel erläutert die Zunahme der Drehungswinkel durch wiederholte Behandlung der Dibromide mit Cinchonin in den oben angegebenen Verhältnissen. Die Drehungswinkel beziehen sich auf 10 procent. Lösungen in absolutem Alkohol und auf eine Röhrenlänge von 2 dm.



Auf diese Weise durfte man also nicht erwarten, leicht zu der endgültigen Spaltung zu gelangen.

Während ich bei der Behandlung der Phenylbrommilchsäure mit Cinchonin niemals das Auftreten des Cinchoninsalzes der inaktiven Säure beobachten konnte, scheint sich dieses Salz bei dem Zimtsäuredibromid hauptsächlich zu bilden. Der Vorgang der Trennung von Säuren mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen durch Cinchonin scheint mir derart zu sein, dass sich zunächst immer das Cinchoninsalz der inaktiven Säure bildet und dieses Salz dann durch die Wirkung des Lösungsmittels in die Salze der Rechts- und der Linkssäure zerfällt. Dieser Zerfall in die beiden Salze findet offenbar bei den Inact-Salzen (so will ich die Salze der inaktiven Säure mit dem Alkaloid nennen) der verschiedenen Säuren sehr verschieden leicht statt und wahrscheinlich spielt neben dem Lösungsmittel die angewandte Temperatur dabei die wichtigste Rolle.

Von diesem Gesichtspunkt aus strebte ich darnach, durch Steigerung der Temperatur die Spaltung zu erleichtern.

Zunächst stellte ich fest, dass man das Cinchoninsalz des Zimmtsäuredibromids, ohne dass dasselbe Zersetzung erleidet, mit absolutem Alkohol kochen kann. Ich bediente mich bei diesem Versuche des zuerst erhaltenen Salzes des inaktiven Dibromids und erhitzte dasselbe mit einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge absoluten Alkohols längere Zeit bis zum Sieden. Als nun von dem ungelösten Salz abfiltrirt und das Filtrat in der Kälte mit Wasser behandelt wurde, fiel eine beträchtliche Menge Cinchoninsalz krystallisiert aus. Das so erhaltene Salz wurde nun zerlegt und das daraus gewonnene Dibromid war nicht nur aktiv, sondern zeigte direct ein viel höheres Drehungsvermögen als bisher beobachtet worden war.

Da nun bei den Versuchen, bei denen auf 2 Mol.-Gew. Zimmtsäuredibromid 1 Mol.-Gew. Cinchonin angewandt worden war, das Linkssalz sich ausschied und das Rechtssalz und die Rechtssäure in Lösung blieb, so hätte man denken können, dass das Linkssalz schwerer löslich sei. Nach dem obigen Versuche aber scheint es umgekehrt zu sein, indem hier zuerst Linkssalz in die alkoholische Lösung geht. Diese Thatsache stimmt mit den Beobachtungen, die Liebermann¹⁾ bei der Behandlung des Dibromids mit Strychnin gemacht hat, überein. Derselbe hat gefunden, dass wenn man auf 1 Mol.-Gew. Dibromid 1 Mol.-Gew. Strychnin wirken lässt, das Linkssalz abgeschieden wird und das Rechtssalz in Lösung bleibt, dass dagegen beim Zusammenbringen von 2 Mol.-Gew. Dibromid mit 1 Mol.-Gew. Strychnin stets das Salz der rechtsdrehenden Säure aussfällt und linksdrehende Säure in Lösung bleibt.

Da also das Cinchoninsalz des Dibromids beim Kochen mit Alkohol nicht verändert wird, bemühte ich mich, das durch Einwirkung von 2 Mol.-Gew. Dibromid auf 1 Mol.-Gew. Cinchonin erhaltene Linkssalz durch Umkrystallisiren von dem Rechtssalz zu scheiden. Nach zweimaligem Lösen erhielt ich aus dem schön krystallisierten Salz eine Säure, die in 10 proc. Lösung $4^{\circ} 37'$ nach links drehte. Die bei derselben Reaction erhaltene Rechtssäure aber suchte ich in der folgenden Weise in ihrem Drehungsvermögen zu erhöhen: Ich brachte jedesmal 1 Mol.-Gew. = 10 g dieser Säure mit 1 Mol.-Gew. = 10 g Cinchonin in 100 ccm absoluten Alkohols zusammen, erwärme bis zur vollständigen Lösung und liess dann etwa 20 Stunden stehen. Aus dem ausgeschiedenen Salz erhielt ich eine Säure, die in 10 proc. Lösung $3^{\circ} 42'$ rechts drehte, aus dem gelösten Salz aber wurde eine $6^{\circ} 26'$ rechtsdrehende Säure gewonnen. Die letztere Säure, noch einmal so behandelt, lieferte ein Zimmtsäuredibromid, welches in

¹⁾ Diese Berichte 26, 248; dritter Absatz.

10 proc. Lösung $7^{\circ} 30'$ rechts drehte und dessen specifisches Drehungsvermögen $\alpha_D = 48.15^{\circ}$ gefunden wurde.

Aus diesen Versuchen geht klar hervor, dass sich das Zimmtsäuredibromid, entgegen den Angaben von Liebermann, ebenfalls mit Cinchonin [in optisch active Componenten zerlegen lässt. Es dürfte wohl unschwer gelingen, durch Wiederholung der zuletzt angegebenen Methode auch mit Cinchonin zu den definitiven Drehungswinkeln zu gelangen. Ich habe jedoch geglaubt, dahin zielende Versuche unterlassen zu können, da dieselben zu wenig Interesse boten, nachdem Hr. Liebermann, wenn auch gegen meinen Willen, mir diese mühevolle Arbeit abgenommen hat.

Die Versuche über die Trennung der Phenylhalogenmilchsäuren hoffe ich demnächst in einer ausführlichen Abhandlung in den Anualen beschreiben zu können.

Hrn. Dr. E. Frühstück sage ich für die eifrige Unterstützung bei diesen Versuchen meinen besten Dank.

313. C. Liebermann: Zu den Untersuchungen über optisch active Zimmtsäuredibromide.

(Eingegangen am 27. Juni.)

Auf die Bemerkungen des Hrn. E. Erlenmeyer jun. (siehe die vorsteh. Abhandl.) bezüglich meiner Berechtigung zur Untersuchung der optisch activen Zimmtsäuredibromide muss ich folgenden Sachverhalt feststellen.

Gegen Ostern 1892 hatte ich im Anschluss an meine Arbeiten über Allozimmtsäure¹⁾ Hrn. stud. L. Meyer die Aufgabe gestellt, die Alkaloidsalze des Zimmtsäuredibromids zugleich mit Rücksicht auf eine etwaige Spaltbarkeit der Säure in optisch active Modificationen zu untersuchen. Als diese Arbeit im Laufe des Sommersemesters 1892 zu einer Spaltung der Säure durch das Strychninsalz führte, theilte ich, da ich inzwischen, etwas verspätet, eine Notiz²⁾ des Hrn. Erlenmeyer jun. über die Zerlegbarkeit der Phenylbrommilchsäure in optisch Active gefunden hatte, diesem die Befunde Meyers in der Absicht mit, Hrn. Erlenmeyer, falls er etwa zufällig auch nach der Richtung des Zimmtsäuredibromids gearbeitet haben sollte, den Vortritt für seine Veröffentlichung zu lassen. Aus Hrn. Erlenmeyer's Antwort ging hervor, dass er der Ansicht ist, mir bei einer kurzen Reisebegegnung im Herbst 1891 Mittheilung von einer von ihm bewirkten

¹⁾ Die näheren Motive siehe diese Berichte 26, 250.

²⁾ Diese Berichte 24, 2890. (Jahrg. 1891.)