

378. E. Erlenmeyer jun. und A. Moebes: Stereoisomere Phenylbrommilchsäuren.

[Mitgetheilt von E. Erlenmeyer jun.]

(Eingegangen am 12. August.)

In einer vorläufigen Mittheilung¹⁾) habe ich angegeben, dass es gelingt, die aus dem Zimmtsäuredibromid beim Erhitzen mit Wasser entstehende Phenyl- α -brommilchsäure mit Hülfe von Cinchonin in optisch active Componenten zu zerlegen. Das Arbeiten mit Cinchonin rief bei mir ein hartnäckiges Ekzem hervor, sodass ich damals gezwungen war, die Untersuchung abzubrechen. Neuerdings habe ich dieselbe in Gemeinschaft mit Hrn. Moebes wieder aufgenommen und möchte heute nur kurz über die dabei gewonnenen Resultate berichten.

Man bringt 10.4 g Phenylbrommilchsäure, in 25 ccm absolutem Alkohol gelöst, mit 11.6 g fein gepulvertem Cinchonin zusammen und spült mit 5 ccm Alkohol die Gefässwandungen nach. Vorübergehend findet Lösung statt, aber schon nach kurzer Zeit beginnt die Krystallisation. Nach etwa 2 Stunden ist der Inhalt des Gefässes zu einem Krystallbrei erstarrt. Derselbe wird nach einigen Stunden scharf abgesaugt und die sehr klebrige Mutterlauge zunächst bei Seite gestellt. Die abgesaugten Krystalle werden dann mit kaltem, absolutem Alkohol ausgewaschen, bis sie sich nicht mehr klebrig anfühlen. Nach dem Trocknen wogen dieselben 8.2 g statt 11 g.

Aus absolutem Alkohol krystallisiert, erhält man die Substanz in feinen, weissen Nadelchen, die sich bei 159—160° zersetzen. Beim Erhitzen in einem trocknen Reagenzrohr bilden sich bei der Zersetzung violette Dämpfe.

Eine Brombestimmung ergab:



Somit liegt eine Verbindung von einem Molekül Phenylbrommilchsäure und einem Molekül Cinchonin vor.

Zur Abscheidung der Säure aus diesem Cinchoninsalz wird dasselbe mit verdünnter Salzsäure zersetzt und die abgeschiedene Säure mit Aether extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt die Säure in fester Form zurück. Sie löst sich ohne Rückstand in verdünnter Natronlauge, ist daher frei von Cinchonin und lässt sich durch Krystallisation aus trocknem Chloroform leicht in schönen, messbaren Krystallen erhalten, welche bei 119—120° schmelzen (die inactive Säure schmilzt bei 125°).

Zur Bestimmung des Drehungswinkels wurden absolut alkoholische Lösungen verwendet.

¹⁾ Diese Berichte 24, 2830.

Eine Lösung von 2.400 g Substanz in 100 ccm Alkohol gab im 2 dm-Rohr im Mittel eine Drehung von + 1.03°. Daraus berechnet sich:

$$[\alpha]_D = + 21.46^\circ.$$

Es hatte sich also das Salz der *d*-Säure abgeschieden und in der Mutterlauge musste sich das Salz der *l*-Säure befinden.

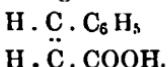
Aus der stark klebrigen Mutterlauge lässt sich durch Zusatz von Aether eine weitere krystallinische Ausscheidung erhalten. Sobald keine Krystallisation mehr stattfindet, destillirt man die filtrirte Lösung in Vacuum. Es hinterbleibt ein Syrup, der auf keine Weise krystallinisch zu erhalten ist, aber schliesslich zu einer hornartigen Masse eintrocknet.

Zur Abscheidung der Säure aus diesem Syrup wird genau so verfahren, wie bei dem krystallisierten Salz. Die so erhaltene Säure ist etwas gelblich gefärbt und krystallisiert aus Chloroform in Aggregaten, welche bei 118—119° schmelzen. Als Drehungsvermögen wurde

$$[\alpha]_D = - 15.55^\circ.$$

Daraus geht hervor, dass der Linkssäure noch etwas von der Rechtssäure beigemengt ist, was bei den Eigenschaften des Linkssalzes nicht zu verwundern ist. Die Drehung der Rechtssäure dürfte indessen kaum nennenswerth erhöht werden können. Es soll versucht werden, die Linkssäure mit Hülfe anderer activer Basen weiter zu trennen.

C. Liebermann¹⁾ hat gefunden, dass die activen Componenten des Allozimmtsäuredibromids einen viel höheren Drehungswinkel ergeben, als die des gewöhnlichen Zimmtsäuredibromids. Er schloss hieraus mit Recht darauf, dass der gewöhnlichen Zimmtsäure die der Maleinsäure entsprechende Configuration zukomme:



Die Entstehung der vorliegenden inactiven Phenylbrommilchsäure aus dem Dibromid der gewöhnlichen Zimmtsäure, im Zusammenhang mit der geringen Drehung ihrer activen Componenten, macht es wahrscheinlich, dass diese Säure sich ebenfalls von der maleinoïden Zimmtsäure ableitet, sodass ihre activen Componenten durch die folgenden Configurationsformeln:



auszudrücken wären.

¹⁾ Diese Berichte 27, 2041.

Neben der vorliegenden inaktiven Phenylbrommilchsäure habe ich öfter in geringer Menge eine ölige Modification beobachtet und erhielt dieselbe neuerdings, nachdem sie etwa 1 Jahr gestanden hatte, in krystallisirter Form. Die aus Chloroform erhaltenen Krystalle unterscheiden sich in Schmelzpunkt und Form von der bekannten Phenylbrommilchsäure, und es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass man es hier mit der zweiten inaktiven Modification der Phenylbrommilchsäure zu thun hat.

Die Untersuchung der stereoisomeren Phenylbrommilchsäuren und ihrer Umwandlungsproducte wird fortgesetzt.

374. E. Erlenmeyer jun.: Ueber die Trennung des Isodiphenyloxäthylamins in optisch-active Componenten.

(Eingegangen am 12. August.)

In meiner Abhandlung über die Diphenyloxäthylaminbasen habe ich gezeigt¹⁾, dass die beiden Basen bei der Behandlung mit salpetriger Säure vorwiegend in Isohydrobenzoïn übergehen, sodass es dadurch unsicher erscheint, welche der beiden Basen dem Hydro- und welche dem Isohydro-Benzoïn entspricht. Ich habe mich daher entschlossen, die beiden Basen in optisch-active Componenten zu spalten, in der Hoffnung, auf Grund der Grösse des Drehungswinkels entscheiden zu können, welcher Base das Symbol (\pm) und welcher $(\pm\pm)$ zukäme.

Zunächst wurde die niedrig schmelzende, als Isodiphenyloxäthylamin bezeichnete Base untersucht.

Man löst 11.7 g (1 Mol.-Gew.) der freien Isodiphenyloxäthylaminbase in 135 ccm absoluten Alkohols, giebt dazu 8.4 g (ca. 1 Mol.-Gew.) Rechtsweinsäure und erwärmt bis zur vollständigen Lösung auf dem Wasserbade. Beim Erkalten scheidet sich ein in glänzenden Nadelchen krystallisirendes Salz ab, welches, scharf abgesaugt, mit wenig Alkohol gewaschen und sodann getrocknet wird. Die Gesammtmenge gelöster Substanz betrug 20.1 g. Bei quantitativer Abscheidung des einen Salzes hatte man 10.05 g zu erwarten, während 10 g gefunden wurden. Die Mutterlauge wurde auf dem Wasserbade eingedampft und hinterliess eine strahlig krystallinische Masse, die sich klebrig anfühlte.

Das zuerst ausgeschiedene Salz ist in heissem Alkohol schwer löslich und scheidet sich beim Erkalten fast vollständig wieder ab. Es zeigt den Schmelzpunkt 176—177°. In Wasser löst es sich ziemlich

¹⁾ Ann. d. Chem. 307, 113.