

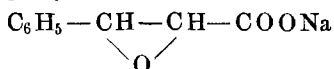
459. E. Erlenmeyer jun.: Ueber optisch active Phenylbrommilchsäuren und Phenoxyacrylsäuren.

(Eingegangen am 15. August.)

Es ist zu verwundern, dass trotz des Interesses, welches das Studium optisch activer Körper beansprucht, die Trennung künstlich dargestellter inactiver Verbindungen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen in die optisch isomeren Modificationen bisher nur in verhältnissmässig wenigen Fällen ausgeführt worden ist, und zwar beinahe ausschliesslich bei solchen künstlich dargestellten inactiven Verbindungen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen, von denen optisch active Isomere vorher bekannt waren, wie bei der Mandelsäure, der Aepfelsäure, dem Coniin etc. Alle bisher untersuchten Körper enthalten das asymmetrische Kohlenstoffatom entweder in offener Kette oder in einem sechsgliedrigen Ring. Nicht dagegen sind Fälle untersucht, wo das asymmetrische Kohlenstoffatom das Glied eines fünf-, vier- oder dreigliedrigen Ringes ist. Derartige Fälle sind insofern von Interesse, als hierbei die Affinitäten nach von Baeyer ¹⁾ starke Abweichungen zeigen von den Winkeln, welche die Affinitäten im regulären Tetraëder mit einander bilden, und diese Abweichungen sich bei der Polarisation bemerkbar machen könnten.

Die Abweichung ist am stärksten bei dreigliedrigen Ringen, bei denen der Winkel statt $109^{\circ} 28'$ nur 60° beträgt.

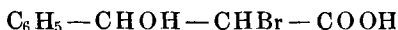
Für das phenoxyacrylsäure Natron habe ich die Formel:



bewiesen. Unter dieser Voraussetzung enthält es daher einen dreigliedrigen Ring mit 2 asymmetrischen Kohlenstoffatomen und muss sich also in zwei entgegengesetzt active Componenten spalten lassen, wenn anders nicht die Bindungsart die optische Activität aufhebt.

Die Trennung des phenoxyacrylsäuren Natrons durch Cinchonin stösst auf Schwierigkeiten, da sich das Cinchoninsalz der Phenoxyacrylsäure leicht zersetzt, so dass ich bald von der Trennung des phenoxyacrylsäuren Natrons absah, da ich einen andern Weg gefunden hatte, um mit grösster Leichtigkeit zu den Natronsalzen der beiden optisch activen Phenoxyacrylsäuren zu gelangen.

Die Phenylbrommilchsäure:



enthält ebenfalls 2 asymmetrische Kohlenstoffatome und zwar in offener Kette. Gelingt es diese Säure zu trennen, so mussten aus den beiden activen Phenylbrommilchsäuren durch Natronlauge die beiden activen

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2279.

Natronsalze der Phenoxyacrylsäuren erhalten werden und für den Fall, dass diese, durch ihre Bindungsart bedingt, nicht oder nur sehr gering optisch activ waren, mussten sich aus den so getrennt dargestellten beiden Modificationen des phenoxyacrylsauren Natrons durch Schwefelsäure zwei optisch active Phenylglycerinsäuren gewinnen lassen.

Die Trennung der inactiven Phenylbrommilchsäure in die inactiven Componenten durch Cinchonin in alkoholischer Lösung gelingt in schönster Weise. Das eine Salz krystallisirt bei bestimmter Concentration fast vollkommen heraus. Der noch in Lösung befindliche Rest lässt sich aus der concentrirten alkoholischen Lösung durch Aether abscheiden. Das andere Salz bleibt als stark klebriger Syrup beim vorsichtigen Eindampfen der Mutterlauge des ersten Salzes zurück. Man kann den Syrup in feste Form bringen, wenn man ihn öfter mit absolutem Aether behandelt. Krystalle zu erhalten war mir bisher nicht möglich.

Beide Salze wurden durch verdünnte Salzsäure zersetzt und die Phenylbrommilchsäuren mit Aether ausgezogen. Das krystallisirte Salz gab rechtsdrehende und der Syrup linksdrehende Phenylbrommilchsäure.

Die beiden Phenylbrommilchsäuren zeigen die grösste Aehnlichkeit mit einander sowohl, als auch mit der inactiven Säure, nur die Schmelzpunkte sind nicht gleich.

Versetzt man die Phenylbrommilchsäuren mit Natronlauge, so scheiden sich die Natronsalze der beiden Phenoxyacrylsäuren ab. Dieselben drehen in wässriger Lösung die Ebene des polarisirten Lichtes viel stärker als die Phenylbrommilchsäuren, und zwar dreht das phenoxyacrylsaure Natron aus Rechts-Phenylbrommilchsäure nach links und das aus Links-Phenylbrommilchsäure dargestellte nach rechts. Beide Salze werden durch Schwefelsäure unter Bildung von Phenyläthylaldehyd zersetzt.

Die nähere Beschreibung der physikalischen Eigenschaften dieser optisch activen isomeren Substanzen bleibt einer ausführlichen Abhandlung vorbehalten.

Ich gedenke die Untersuchung zunächst auf die übrigen Phenylhalogenmilchsäuren, auf die aus den Phenoxyacrylsäuren zu erhaltenden Phenylglycerinsäuren und die durch Addition von organischen Basen entstehenden substituirten Phenylamidmilchsäuren auszudehnen.

Ob es gelingen wird, die aus der Isozimmtsäure zu erhaltenden von der van't Hoff'schen Theorie geforderten drei Phenylbrommilchsäuren und drei Phenoxyacrylsäuren zu erhalten, erscheint nach den Erfahrungen, die Liebermann bei der Addition von Brom an Isozimmtsäure gemacht hat, einstweilen noch zweifelhaft.

Bonn, den 14. August 1891.