

166. H. Finkenbeiner: Ueber optisch-actives Zimmtsäuredichlorid.

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.]

Im Anschluss an die Mittheilung »Ueber optisch-actives Zimmtsäuredichlorid«¹⁾ folgen hier über das Endergebniss der Untersuchung einige Angaben.

Nach vielen Vorversuchen wurde das Verhältniss von Säure, Strychnin und Alkohol gegenüber dem in der früheren Abhandlung angeführten dahin abgeändert, dass nicht auf 2 Mol. Säure 1 Mol. Strychnin, sondern von beiden je 1 Mol. bei geringem Ueberschuss an Säure angewandt wurde. Als besonders zweckmässig erwies sich z. B. der Ansatz: 45 g Säure, 40 g Strychnin und 500 ccm Alkohol (von 99.5 pCt). Hierbei schied sich nach circa 40stündigem Stehen so viel Strychninsalz in sehr gut ausgebildeten Krystallen ab, dass nach Zerlegung desselben ca. $\frac{1}{5}$ des angewandten Zimmtsäuredichlorids an hochpolarisirender Säure gewonnen wurde. Letztere hatte bereits das Drehungsvermögen $\alpha_D = 56^\circ$, und erreichte nochmals im angegebenen Verhältniss mit Strychnin und Alkohol angesetzt die endgültige Grenze $\alpha_D = 66.5^\circ$. Die Strychninsalzmutterlauge der Säure $\alpha_D = + 56$ lieferte als nächst auskrystallisirende Fraction linksdrehende Säure, durchschnittlich $\alpha_D = - 12^\circ$. Von da ab erfolgten die Ausscheidungen von Strychninsalz viel langsamer und spärlicher als bei der Rechtssäure. Nachdem sich hierauf etwa so viel Salz abgeschieden hatte, dass durch die Zerlegung desselben $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{5}$ der angewandten Säure erhalten werden konnte, wurde die Säure freigemacht und wieder von Neuem mit Strychnin angesetzt; so gelang es auch hier, nach 4 Fractionen zum Höhepunkt $\alpha_D = - 65.9$ zu gelangen.

Bei einigen Versuchen, optisch-active Säuren mit inactiven Basen zu combiniren, um durch Einhängen von Krystallen der so entstandenen activen Salze in Lösungen der betreffenden Basen und nicht drehender Säure actives Material zu erhalten, blieb bis jetzt die Säure der auskrystallisirenden Fractionen stets inactiv, obwohl die verschiedensten Concentrationen der Salzlösungen und auch verschiedene Lösungsmittel angewandt wurden. Besonders geeignet zu diesem Zweck schienen das Anilin- und Chinolinsalz des Zimmtsäuredichlorids, welche beide aus Alkohol ausserordentlich schön krystallisiren, während beim Toluidin- und Pyridinsalz keine gut ausgebildeten Krystalle erhalten werden konnten. Anilin und Chinolin lieferten wie das Strychnin in jedem Verhältniss von Säure zu Base stets das neutrale Salz, wie aus den Zerlegungen des letzteren hervorging und ausserdem durch die Chlorbestimmungen erwiesen wurde.

¹⁾ C. Liebermann und H. Finkenbeiner, Diese Berichte 26, 833.

Phenyldichlorpropionsaures Anilin, $C_9H_8O_2Cl_2 \cdot C_6H_7N$.

Analyse: Ber. Procente: Cl 22.71.

Gef. » » 22.20, 22.28.

Phenyldichlorpropionsaures Chinolin, $C_9H_8O_2Cl_2 \cdot C_9H_7N$.

Analyse: Ber. Procente: Cl 20.35.

Gef. » » 19.75.

Ausser mit Strychnin wurde die Trennung der beiden optisch activen Modificationen des Zimmtsäuredichlorids noch mit den optisch-activen Alkaloiden: Chinin, Cinchonin, Cinchonidin, Narcotin, Morphin und Cocain versucht, welche aber keine oder nur schlecht krystallisirende Salze lieferten, so dass das Drehungsvermögen der hierdurch erhaltenen Säuren ein äusserst geringes war. Auch das Auskochen der Salze mit verschiedenen Lösungsmitteln führte nicht zum Ziel.

Von den Estern des Zimmtsäuredichlorids wurde der Methyl- und Aethylester dargestellt.

Phenyldichlorpropionsäuremethylester, $C_{10}H_{10}O_2Cl_2$.

Analyse: Ber. Procente: Cl 30.41.

Gef. » » 30.60.

Beide Ester lassen sich sehr leicht durch Einleiten von Salzsäuregas in die betreffenden alkoholischen Lösungen der Säure erhalten; der Methylester krystallisirt gut und schmilzt bei $100-101^{\circ}$, der Aethylester ist flüssig. Diese Ester sind, aus optisch-inactivem Zimmtsäuredichlorid dargestellt, inactiv. Aus den optisch-activen Säuren sind sie optisch-activ mit dem gleichen Vorzeichen wie die Säure. Aus Säure von $\alpha_D = +66.5^{\circ}$ ergab in alkoholischer Lösung: der Methylester die Drehung $\alpha_D = +61.9$, der Aethylester $\alpha_D = +64.1$.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

167. Loth. Meyer jun. und Otto Stein: Ueber die Zerlegung der Phenyldibrombuttersäure in ihre optisch-activen Modificationen.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Im Anschluss an die erfolgreiche Spaltung der Phenyldibrompropionsäure (Zimmtsäuredibromid) in optisch-active Modificationen¹⁾ schien es von Interesse, das nächste Homologe dieser Verbindung in der gleichen Richtung zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde von

¹⁾ E. Erlenmeyer jun., Ann. d. Chem. 271, 161; Diese Berichte 26, 1659; Loth. Meyer jun., Diese Berichte 25, 3121; C. Liebermann, Diese Berichte 26, 249, 829, 1662; Liebermann und Hartmann 26, 1664.