

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.

uns die Phenylidibrombuttersäure (Phenylisocrotonsäuredibromid) nach den Angaben von Fittig und Jayne¹⁾, sowie Obermüller und Schiffer²⁾ dargestellt. Sie war, wie zu erwarten, optisch-inactiv. Wegen der geringen Löslichkeit und grossen Giftigkeit des Strychnins verwandten wir zur Trennung Brucin³⁾. Wie bekannt, hat C. Liebermann zur Erzielung der grössten Drehungswerthe der gespaltenen Zimmtsäuredibromide an Stelle der erstangewandten gleichmolecularen Mengen Säure und Strychnin mit Erfolg nur die halb-moleculare Menge Base zur Salzbildung verwandt. Wir haben unsere Versuche sowohl mit gleich-, als auch mit halb-molecularen Mengen Brucin ausgeführt.

1 Molekül Brucin zu 1 Molekül Säure.

Man löst 1 Mol. Phenylidibrombuttersäure kalt in absolutem Alkohol auf und setzt zu der Lösung 1 Mol. krystallisiertes Brucin ebenfalls in absolutem Alkohol, aber in der Wärme gelöst, nach sorgfältigem Abkühlen zu. Bei der Vereinigung der beiden fast gesättigten Lösungen tritt nach kurzer Zeit eine schwache, bald stärker werdende röthliche Färbung⁴⁾ ein, welche von einer geringen Zersetzung des Dibromids in Folge der Alkalinität der Base herrührt. Durch Reiben mit dem Glasstabe wird die Krystallisation eingeleitet. Wir hielten es für vortheilhaft, die Bildung grosser Krystalle, welche leicht Mutterlauge einschliessen konnten, durch mehrfaches Umrühren während der Ausscheidung zu verhindern. Nach 24 Stunden war die Salzausscheidung beendet. Das ausgefallene nahezu farblose Salz wurde abgesaugt und mit wenig kaltem Alkohol ausgewaschen. Sein Gewicht betrug nach dem Trocknen im Vacuum etwa dreiviertel der theoretisch möglichen Gesamtmenge.

Die Mutterlauge, welche das leicht lösliche Brucinsalz enthielt, wurde im Luftzuge zur Trockne eingedampft, wobei der Rückstand theilweise krystallisirt erstarrte.

Das zuerst Ausgefallene erwies sich als das

Brucinsalz der Rechtsphenylidibrombuttersäure,



Aus wasserfreiem Alkohol scheidet es sich aus der in der Siedhitze gesättigten Lösung in glänzenden wasserklaren Stäbchen aus, dieselben ergaben:

¹⁾ Ann. d. Chem. 216, 107.

²⁾ Ann. d. Chem. 268, 71.

³⁾ Auch das Strychnin bildet mit der Phenylidibrombuttersäure ein krystallisiertes Salz.

⁴⁾ Dieselbe tritt auch bei der Anwendung von Strychnin und Cinchonin auf und ist in ähnlicher Weise von Obermüller und Schiffer (Ann. d. Chem. 268, 68) bei der Einwirkung schwacher Alkalien oder auch nur Wasser auf Phenylisocrotonsäuredibromid beobachtet worden.

Analyse: Ber. Procente: Br 22.35.

Gef. » » 22.63.

Das Salz ist in Wasser so gut wie unslöslich. Bis 100° erhitzt zeigt es keine Veränderung, beim Steigern der Temperatur färbt es sich braun und schmilzt bei ungefähr 120° unter völliger Zersetzung.

Zur Zerlegung behufs Gewinnung der Säure wird es im Schütteltrichter mit verdünnter Salzsäure übergossen und diese mit Aether überschichtet. Durch anhaltendes Schütteln löst sich nach und nach alles auf; man hebt den ätherischen Auszug der Säure ab und lässt den Aether verdunsten. Der krystallisirte Rückstand ist, wie durch das Ausbleiben der sehr empfindlichen Salpetersäurereaction stets sicher gestellt wurde, frei von Brucin. Durch Umkrystalliren aus absolutem Alkohol wird die Säure in strahlig-verwachsenen Krystallen erhalten.

Rechts-Phenyldibrombuttersäure.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}Br_2O_2$.

Procente: Br 49.69.

Gef. » » 49.62.

Die aus dem schwer löslichen Brucinsalz dargestellte Säure zeigt bis auf ihr abweichendes Verhalten im polarisirten Lichte genau dieselben Eigenschaften wie die optisch-inactive Säure.

Für die Polarisation der Säure wurde dieselbe immer in 99.5-procentigem Alkohol gelöst, die Polarisation selbst bei einer Concentration von 14—16 pCt. an activer Substanz ausgeführt.

Gefunden wurde bei dem vorstehenden Versuch das Drehungsvermögen $\alpha_D = + 49.8^\circ$.

Links-Phenyldibrombuttersäure.

Die aus dem in der Mutterlauge vorhandenen leicht löslichen Brucinsalz freigemachte Säure zeigt ebenfalls keinen weiteren Unterschied von der inactiven Säure, als den der optischen Activität, welche in diesem Fall $\alpha_D = - 54.1^\circ$ gefunden wurde. Sie scheidet sich aus Alkohol in strahlig-verwachsenen Krystallen aus, die aber eine röthliche Farbe zeigen, welche von der schon erwähnten Rothfärbung beim Vereinigen der Salzcomponenten herrührt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}Br_2O_2$.

Analyse: Ber. Procente: Br 49.69.

Gef. » » 50.03.

Es war zu vermuthen, dass die gefundenen Drehungswerthe noch keineswegs die Maxima des Drehungsvermögens der Säure darstellen möchten. Dies bestätigten die folgenden Versuche, bei denen die Spaltung unter Einbaltung des Verhältnisses:

$\frac{1}{2}$ Molekül Brucin zu 1 Molekül Säure

vorgenommen wurde. Das so dargestellte Salz unterscheidet sich äusserlich nicht von dem durch Vereinigen äquimolecularer Mengen

Base und Säure erhaltenen. Dagegen ist das Gewicht an ausfallender Substanz weit geringer, und beträgt nur etwa ein Viertel der theoretisch vorhandenen Gesamtmenge.

Brucinsalz der Rechtsphenyldibrombuttersäure,



Analyse: Ber. Procente: Br 22.35.
Gef. » » 22.82.

Aus dem schwer löslichen Salz wurde die active Säure wieder in der schon beschriebenen Weise in Freiheit gesetzt und polarisirt. Hierbei wurde die Drehung der Säure $\alpha_D = + 83.8^0$ gefunden.

Rechts-Phenyldibrombuttersäure.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}_2$.
Procente: Br 49.69.
Gef. » » 49.30.

Es zeigt sich hier also eine viel höhere Drehung und ferner, dass gleichgültig, ob die Menge der Säure $\frac{1}{2}$ oder 1 Molekül im Verhältniss zum Brucin beträgt, stets das Salz der rechtsdrehenden Säure ausgeschieden wird, während die Versuche bei Strychnin und Zimmtsäuredibromid ergeben hatten, dass das Vorzeichen der Säure des ausfallenden Salzes zum Theil von den relativen Mengen an Säure und Base abhängt.

Das aus den Mutterlaugen durch Verdunsten ausgeschiedene Gemenge von rechtsdrehendem Salz und freier Linkssäure wurde ebenfalls mit Salzsäure behandelt, um das noch vorhandene Salz zu zerlegen. Wie nicht anders zu erwarten war, drehte das so erhaltene Säuregemenge nach links, aber in dem Verhältniss schwächer, als noch viel optisch-inactive Säure der linksdrehenden beigemischt sein musste. Dementsprechend wurde gefunden $\alpha_D = - 19.2^0$.

Links-Phenyldibrombuttersäure.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}_2$.
Procente: Br 49.69.
Gef. » » 49.48.

Es ergibt sich mithin, dass die Liebermann'sche Art der Zerlegung der Dibromide auch hier den Vortheil bietet, dass man sogleich eine stark drehende Rechtssäure erhält, allerdings nur in beschränkter Menge, da der grösste Theil in der alkoholischen Säurelösung gelöst bleibt.

Aber auch noch in anderer Weise gelang es uns, das Drehungsvermögen unserer Rechtssäure $\alpha_D = + 49.8^0$ zu erhöhen, nämlich durch fractionirte Krystallisation ihres Brucinsalzes. Wir wurden dadurch der Nothwendigkeit enthoben, die Säure nochmals der schädlichen Einwirkung des alkalischen Brucins auszusetzen.

Das oben erhaltene schwer lösliche Salz wurde zu diesem Zweck mit so viel absolutem Alkohol ausgekocht¹⁾, dass etwa ein Drittel (A) der Gesamtmenge ungelöst blieb. Der heisse alkoholische Auszug schied beim Abkühlen reichlich ein Drittel gut krystallisirtes Brucinsalz (B) aus. Die zurückbleibende Mutterlauge (C) wurde verdunstet und lieferte so den letzten Antheil des Salzes in krystallinischem Zustande. Von den drei in üblicher Weise zerlegten Fractionen: A, B, C ergab die aus A stammende Säure den höchsten von uns beobachteten Drehungswerth:

$$\alpha_D = + 88.3^0.$$

Die zweite aus B herrührende Säure einen Drehungswerth:

$$\alpha_D = + 63.3^0.$$

Der Rest, die aus C freigemachte Säure, aber stellte den bisher stets mitausgeschiedenen Antheil an Linkssäure dar:

$$\alpha_D = - 32.7^0.$$

Wie aus den gefundenen Resultaten hervorgeht, ist das Dibromid der Phenylisocrotonsäure ein optisch-inactives Gemenge von mindestens zwei optisch-activen Säuren, die sich unter Zuhülfenahme der verschiedenen Löslichkeit ihrer Brucinsalze in rechts- und links-drehende Säuren spalten lassen.

Sehr bemerkenswerth ist, dass das Drehungsvermögen der Phenyl-dibrombuttersäure sich beträchtlich über dasjenige der Phenyl-dibrompropionsäure erhebt, was vielleicht mit der längeren Seitenkette in Beziehung steht.

Phenyl- α - β -dibrompropionsäure, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$

$$\alpha_D = + 67.5^0.$$

Phenyl- β - γ -dibrombuttersäure, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$

$$\alpha_D = + 88.3^0.$$

Ob wir bereits das höchste (constante) Drehungsvermögen erreicht haben, können wir augenblicklich nicht mit Sicherheit entscheiden, da unser Material aufgebraucht ist. Wir hoffen indessen, diese Frage in einiger Zeit zu beantworten.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

¹⁾ In ähnlicher Weise behandelte E. Erlenmeyer jun. (diese Berichte 26, 1659) sein schwerlösliches Cinchoninsalz des Zimmtsäuredibromids.