

Bromesters in 40 ccm noch nicht vollständig löslich sind. Mit Anilin giebt er ebenfalls Phenyl-isonitroso-glykocoll ester, $C_6H_5.NH.C(N.OH).COOC_2H_5$. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure scheidet er Hydroxylamin aus.

Belgrad.

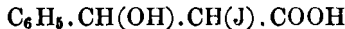
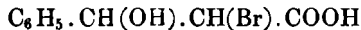
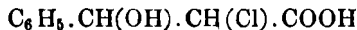
114. E. Erlenmeyer jun.: Stereochemische Studien in der Zimmtsäurereihe.

(Eingegangen am 15. Februar 1906.)

Nachdem es sich gezeigt hat, dass die Gruppengewichte allein nicht maassgebend sind für den Werth des optischen Drehungsvermögens bei Körpern mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen, war es angezeigt, durch vergleichende Versuche bei ähnlich constituirten Verbindungen neues Beobachtungsmaterial zu sammeln.

Ich habe deshalb die schon vor längerer Zeit¹⁾ begonnenen Versuche über die Trennung der Phenylhalogenmilchsäuren in Gemeinschaft mit den HHrn. Moebes und Rabbethge weitergeführt. Zusammen mit Hrn. Barkow konnten dieselben jetzt zu einem gewissen Abschluss gebracht werden, und ich erlaube mir, im Folgenden über die dabei gewonnenen Resultate kurz zu berichten.

Die drei Phenylhalogenmilchsäuren:



wurden aus der synthetischen Zimmtsäure nach den Vorschriften meines Vaters dargestellt²⁾.

Alle drei Säuren gehören derselben racemischen Reihe an, da sie alle drei, mit Natronlauge behandelt, das gleiche phenylglycidsaure Natrium geben. Als in die gleiche racemische Reihe gehörend, darf man wohl das Zimmtsäuredibromid ansehen, aus welchem die Phenylbrommilchsäure durch Kochen mit Wasser entsteht.

Aus dem phenoxyacrylsaurem Natrium bildet sich, wie zuerst Erlenmeyer sen. und Lipp³⁾ beobachtet haben, Phenylglycerinsäure neben Phenylacetaldehyd. Die so zu erhaltende Säure vom Schmp. 120°, welche ich selbst früher öfter dargestellt habe, ist nach der Untersuchung von Plöchl und Meyer⁴⁾ identisch mit der zuerst

¹⁾ Diese Berichte 24, 2831 [1891]; 32, 2375 [1899].

²⁾ Ann. d. Chem. 219, 282 [1883]; diese Berichte 13, 305 [1880]; ebenda 19, 2464 [1886]; Ann. d. Chem. 289, 259 [1896].

³⁾ Ann. d. Chem. 219, 182 [1883]. ⁴⁾ Diese Berichte 30, 1600 [1897].

von Anschütz und Kinnicutt¹⁾ aus dem Zimmtsäuredibromid über die Dibenzoylverbindung erhaltenen Phenylglycerinsäure, und man darf auf Grund dieser Beobachtungen als wahrscheinlich annehmen, dass auch diese Säure in die gleiche racemische Reihe mit den Phenylhalogenmilchsäuren gehört.

Dasselbe gilt auch von der früher²⁾ schon von mir durch Anlagerung von rauchender Salzsäure an phenylglycidsaures Natrium erhaltenen Phenyl- β -chlormilchsäure:



Alle diese Verbindungen stehen also in genetischer Beziehung zu einander und dürften dieselbe Configuration zeigen.

Endlich lassen sich die Phenylhalogenmilchsäuren zu der Phenyl- β -milchsäure reduciren.

Von diesen racemischen Verbindungen habe ich bereits früher mit Cinchonin die Phenylbrommilchsäure³⁾ und das Zimmtsäuredibromid⁴⁾ getrennt.

Eine vollständige Trennung des letzteren Körpers mit Strychnin hat Liebermann⁵⁾ durchgeführt. Die bei 120° schmelzende Phenylglycerinsäure wurde später von Plöchl und Meyer⁶⁾ getrennt.

Ich habe nun die Trennung der drei Phenylhalogenmilchsäuren zusammen mit Rabbethge und Barkow durchgeführt und dabei die folgenden Resultate erhalten.

Die Phenylbrommilchsäure lässt sich am besten nach der früher von mir angegebenen Methode mit Hilfe von Cinchonin trennen. Das Salz der rechtsdrehenden Säure scheidet sich zuerst ab, während das leicht zersetzliche Salz der linksdrehenden Säure in Lösung bleibt. Das letztere Salz konnte jetzt Hr. Barkow gleichfalls in schönen Krystallen erhalten. Wie mit Cinchonin, gelingt bei dieser Säure auch die Trennung mit Strychnin.

Dieses letztere Alkaloïd eignet sich am besten zur Trennung der Phenylchlormilchsäure, während bei der Trennung der Phenyljodmilchsäure nur mit Cinchonin gute Resultate erhalten wurden. Auch das Zimmtsäuredibromid wurde nochmals mit Strychnin getrennt und das linksdrehende Dibromid durch Kochen mit Wasser in Phenylbrommilchsäure übergeführt. Dabei ergab sich, dass aus linksdrehendem Dibromid rechtsdrehende Phenylbrommilchsäure entsteht.

Durch Behandlung der rechtsdrehenden Phenylbrommilchsäure mit Natronlauge wurde, wie schon früher erwähnt, linksdrehendes phenoxyacrylsaures Natrium erhalten.

1) Diese Berichte 12, 537 [1879].

3) loc. cit.

5) Diese Berichte 26, 1664 [1893].

2) Ann. d. Chem. 271, 150 [1892].

4) Ann. d. Chem. 271, 160 [1892].

6) loc. cit.

Das Salz von derselben Drehungsrichtung wurde auch aus der rechtsdrehenden Phenylchlormilchsäure, sowie der rechtsdrehenden Phenyljodmilchsäure erhalten.

Bei der Addition von gasförmiger Salzsäure an links-phenoxyacrylsäures Natrium entstand linksdrehende Phenyl- β -chlormilchsäure, und endlich durch Reduction von rechtsdrehender Phenylbrommilchsäure bildete sich gleichfalls rechtsdrehende Phenyl- β -milchsäure.

Danach gehören in die gleiche Configurationsreihe die folgenden Verbindungen:

$C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(H) \cdot COOH$	$[\alpha]_D = + 190^1$
Schmp. 116°.	
$C_6H_5 \cdot CH(Cl) \cdot CH(OH) \cdot COOH$	» = - 71.7°
Schmp. 144°.	
$C_6H_5 \cdot CH(Br) \cdot CH(Br) \cdot COOH$	» = - 68.3°
$C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot COOH$	» = $\pm 31.1^0$
$C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(Cl) \cdot COOH$	» = + 26.11°
Schmp. 116°.	
$C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(Br) \cdot COOH$	» = + 22.6°
Schmp. 118°.	
$C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(J) \cdot COOH$	» = + 17°
Schmp. 122°.	
$C_6H_5 \cdot \underset{\text{O}}{\text{CH}} - \text{CH} \cdot \text{COONa}$	» = - 157.89°

Bei diesen Verbindungen lässt sich nun der Einfluss der verschiedenen Halogene in der gleichen Stellung auf das Drehungsvermögen feststellen und vergleichen mit der Wirkung von Wasserstoff und Hydroxyl an derselben Stelle. Es ergiebt sich das Verhältniss

$$J : H : Br : Cl : OH = 17^0 : 19^0 : 22.6^0 : 26.11^0 : 31.1^0.$$

Sehr interessant ist auch der Wechsel des Vorzeichens beim Uebergang vom Zimmtsäuredibromid zur Phenylbrommilchsäure und von dieser wieder zum phenylglycidsäuren Natrium.

Das hohe Drehungsvermögen dieses Körpers hängt, wie ich schon früher erwähnt habe und wie in der Zwischenzeit oft bestätigt wurde, mit dem Ringsystem zusammen.

Die Vertauschung von Chlor und Hydroxyl in der Phenylchlormilchsäure führt gleichfalls zu einem Zeichenwechsel.

¹⁾ In dieser Tabelle sind nur die zuverlässigsten Werthe von $[\alpha]_D$ aufgenommen worden. Die bei den entgegengesetzt drehenden Verbindungen aufgefundenen Werthe folgen in der ausführlichen Abhandlung.

Bei der Darstellung der Phenylchlormilchsäure nach Erlenmeyer sen. und Lipp wird häufig neben der festen Säure eine ölige Säure erhalten, welche ich früher öfter benutzt hatte zur Darstellung des phenylglycidsauren Natriums. Wie es sich aber zeigte, ist das aus dieser Säure gewonnene Salz viel leichter löslich, als das aus den anderen Phenylhalogenmilchsäuren erhaltene, und giebt, wie in der nächsten Abhandlung gezeigt, andere Derivate.

Da das Oel auf keine Weise in fester Form zu erhalten war, wurde es mit Strychnin getrennt und dabei zwei neue, krystallisirte Strychninsalze erhalten, deren Säuren viel niedriger schmelzen und die Drehungen -16.62° resp. $+13.76^\circ$ gaben. Diese ölige Säure stellt danach die zweite isomere Phenylchlormilchsäure dar. Die Untersuchung dieser Säure soll fortgesetzt werden.

Die ausführliche Mittheilung erfolgt an anderer Stelle.

Strassburg i. Els., Chem. Institut von Erlenmeyer und Kretz.

115. E. Erlenmeyer jun.: Ueber isomere Phenyl-serine.

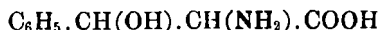
(Gemeinschaftlich mit C. Barkow.)

(Eingegangen am 15. Februar 1906.)

Während vom Serin nur zwei racemische, structurisomere Modificationen existiren:

$\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH}(\text{NH}_2).\text{COOH}$ und $\text{CH}_2(\text{NH}_2).\text{CH}(\text{OH}).\text{COOH}$, müssen vom Phenylserin, welches zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, vier racemische Modificationen existiren, von denen je zwei zu einander structurisomer sind.

Die zwei möglichen Phenylserine der Constitution



habe ich früher bei der Condensation von Benzaldehyd und Glykocoll¹⁾ erhalten. Sie unterscheiden sich wesentlich von einander, besonders durch ihre verschiedene Löslichkeit, wie auch durch diejenige ihrer Kupfersalze, die zudem sehr verschieden gefärbt sind.

Das eine Phenylisoserin der Constitution:



hatte ich erhalten durch Addition von Ammoniak an phenoxyacrylsaures Natrium in der Kälte. Das letztere war aus der in der voranstehenden Abhandlung erwähnten öligen Phenylchlormilchsäure ge-

¹⁾ Ann. d. Chem. 284, 36 [1894]; ebenda 307, 84 [1899].