

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.

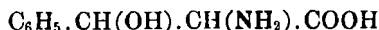
(Gemeinschaftlich mit C. Barkow.)

(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:



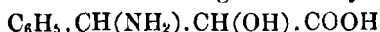
hatte ich erhalten durch Addition von Ammoniak an phenoxyacrylsaures Natrium in der Kälte. Das letztere war aus der in der voranstehenden Abhandlung erwähnten öligen Phenylchlormilchsäure ge-

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

wonnen worden. Eine Wiederholung des Versuchs ergab wieder das früher beschriebene Phenylisoserin vom Schmp. 220—221°. Dasselbe giebt ein in Wasser leicht lösliches, blaugrünes Kupfersalz.

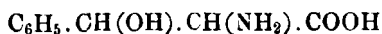
Ein ganz anderes Resultat erhält man nun bei der Addition von Ammoniak in der Kälte an das aus fester Phenylchlormilchsäure oder Phenylbrommilchsäure zu erhaltende phenoxyacrylsäure Natrium. Bei der Abscheidung nach der früher angegebenen Methode erhält man hier eine in schönen, in Wasser recht schwer löslichen Nadelchen krystallisierende, neue Phenyl- β -amidomilchsäure, welche bei 241° sich zersetzt und ein in Wasser fast unlösliches, tiefblaues Kupfersalz ergibt, das sich vollständig von den anderen drei Phenylserinkupfersalzen unterscheidet.

Es liegt also hier das vierte mögliche Phenylserin der Formel



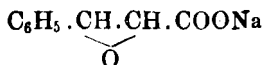
vor.

Aus der Mutterlauge dieser Säure liess sich öfter eine zweite Amidosäure abscheiden, welche sich durch den leichten Uebergang in ein Azlacton mit Hilfe von Acetanhydrid als α -Amidosäure zu erkennen gab. Durch Schmelzpunkt, Löslichkeit und vor allem durch das hellblaue Kupfersalz wurde dieselbe mit der zuletzt beschriebenen Amidosäure¹⁾ der Formel:



identificirt.

Die gleichzeitige Bildung einer β -Amido- α -phenylmilchsäure und einer α -Amido- β -phenylmilchsäure liefert einen neuen Beweis für die Richtigkeit der von Erlenmeyer sen. für das phenoxyacrylsäure Natrium aufgestellten Formel:



Lässt man nun auf dasselbe phenoxyacrylsäure Natrium in der Hitze Ammoniak einwirken und dampft die ammoniakalische Lösung auf dem Wasserbade ein, so erhält man einen klebrigen, nicht krystallinischen Rückstand, aus welchem sich bei der Zersetzung mit Säure nur das Phenylisoserin vom Schmp. 220—221° gewinnen lässt.

Die Bildung dieser Säure ist nur unter der Annahme zu verstehen, dass beim Erhitzen ein Uebergang von der einen in die andere stereoisomere Reihe stattfindet.

Von den β -Amidophenylmilchsäuren wurden durch Addition von primären und secundären Basen an phenoxyacrylsäures Natrium eine Reihe von Derivaten dargestellt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 307, 84 [1899].

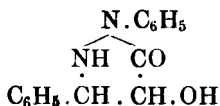
Diese Additionsproducte wurden gewonnen durch Erhitzen des Natriumsalzes mit der Base in 50-procentigem Alkohol, bis eine Probe mit Schwefelsäure keine Abscheidung von Phenylacetaldehyd mehr ergab. Sodann wurde eingedampft und der Rückstand mit wenig absolutem Alkohol angerührt und der dabei entstehende Brei scharf abgesaugt. Die wässrige Lösung des Salzes wurde mit Essigsäure angesäuert und die abgeschiedenen Säuren aus wenig Alkohol oder Wasser umkrystallisirt.

Es wurde so erhalten aus dem schwerer löslichen Salz der Phenylglycidsäure mit Anilin die Säure: $C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot COOH$, Schmp. 156^{01}); lange, dünne, in Wasser lösliche Nadeln. Aus dem leichter löslichen Natriumsalz entstand eine Säure derselben Constitution vom Schmp. 158^0 ; kleine Drusen, fast unlöslich in Wasser. Mit Phenetidin bildete sich eine Säure vom Schmp. 185^0 ; mit Piperidin eine Säure vom Schmp. 255^{01}).

Phenylhydrazin giebt bei der gleichen Behandlung ein Natriumsalz der Formel:



Beim Ansäuern spaltet sich Wasser ab, und es entsteht ein inneres Anhydrid vom Schmp. 174^0 , dem wohl die folgende Formel zukommt:



Von diesen Verbindungen wurden, indem das Natriumsalz der Phenoxyacrylsäure $[\alpha]_D = -157.89^0$ zum Ausgangspunkt genommen wurde, die folgenden activen Verbindungen dargestellt:

$C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot COONa$	$[\alpha]_D = +26.68^0$
Freie Säure, Schmp. 187^0	$[\alpha]_D = -20^0$
$C_6H_5 \cdot CH(NC_6H_{10}) \cdot CH(OH) \cdot COOH$	$[\alpha]_D = +43.9^0$
Schmp. 256^0	
Mit Phenetidin Natriumsalz	$[\alpha]_D = +9.17^0$
Freie Säure, Schmp. 207^0	$[\alpha]_D = -35^0$
Mit Phenylhydrazin Natriumsalz . .	$[\alpha]_D = -197^0$
Anhydrid daraus, Schmp. 175^0 . . .	$[\alpha]_D = -217^0$

Sehr merkwürdig ist hierbei das ausserordentlich hohe Drehungsvermögen der Additionsproducte mit Phenylhydrazin, sowie des daraus entstehenden Anhydrids. Die dem Phenylserin vom Schmp. 241^0 ent

1) Der Schmelzpunkt wurde etwas höher, als früher angegeben, gefunden.

sprechende active Verbindung konnte bis jetzt nicht in krystallinischer Form erhalten werden. Die anscheinend amorphe Verbindung giebt gleichfalls ein tiefblaues Kupfersalz, welches jedoch in Wasser etwas löslicher ist, und lieferte den Drehungswerth $[\alpha]_D = +21.8^\circ$.

Die ausführliche Mittheilung erfolgt an anderem Orte.

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

116. C. Graebe und Hermann Kraft: Ueber Oxydations-schmelzen.

(Eingegangen am 12. Februar 1906.)

Die erste Angabe, welche wir in der Literatur über die oxydirende Wirkung von stark erhitztem Alkali auf organischen Verbindungen auffinden konnten, ist in der klassischen Abhandlung von Dumas und Stas¹⁾ über die chemischen Typen enthalten. In derselben ist die Einwirkung des Kalihydrats auf die Alkohole und ihre hauptsächlichsten Aether beschrieben und betont, dass hierdurch den Chemikern eine einfache und neue Methode gegeben ist, um in vielen Fällen Alkohole in Säuren überzuführen. Die genannten Forscher erhielten zum ersten Male künstlich die Valeriansäure durch Erhitzen von Amylalkohol mit Kalikalk auf 170° und wiesen nach, dass bei diesen Oxydationen sich Wasserstoff entwickelt. Mit Bezugnahme auf diese Abhandlung zeigte dann Varrentrapp²⁾, dass Oelsäure durch Schmelzen mit Kalihydrat zu Palmitinsäure und Essigsäure oxydirt wird. In den Händen von Hlasiwetz und seinen Schülern wurde 25 Jahre später die oxydirende Wirkung der Alkalischemelze ein wichtiges Hülfsmittel bei der Untersuchung der Harze und Pflanzenstoffe. Barth erhielt dann 1870 auf diese Weise aus den Kresolen die entsprechenden Oxybenzoësäuren.

Technische Bedeutung erlangte diese oxydirende Wirkung der Alkalien bei der Alizaringewinnung. Die Industrie machte hierbei die wichtige Beobachtung, dass bei der Ueberführung von Anthrachinon-sulfonsäure in Alizarin ein Zusatz von chlorsaurem Kalium oder Salpeter zu der Schmelze von grossem Vortheil ist. Dasselbe Princip wurde dann von Graebe und Hönigsberger³⁾ bei der Darstellung von Chrysensäure aus Chrysochinon angewandt. Hierbei bewährte sich Bleisuperoxyd als das geeignetste Mittel und bewirkte eine Steigerung

¹⁾ Ann. chim. phys. [2] 73, 123 [1840], auch Ann. d. Chem. 35, 129 [1840].

²⁾ Ann. d. Chem. 35, 209 [1840]. ³⁾ Ann. d. Chem. 311, 269 [1900].