

Die nur etwa 20—30 % der Theorie betragende Ausbeute läßt sich durch Verwendung von 2 Mol. Benzalketon auf 1 Mol. Natriummalonester merklich steigern.

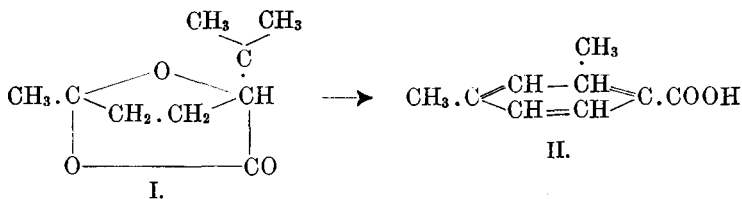
Ein Versuch, auch Benzalpinakolin und Natriummalonester zu einem analogen Produkt zu kondensieren¹⁾, ergab kein analoges, hochmolekulares Produkt.

Hrn. Dr. B. Szeliński und Dr. O. Wedekind sprechen wir für die uns bei einem Teil dieser Versuche geleistete wertvolle Unterstützung unseren besten Dank aus.

224. Hans Rupe und Carl Liechtenhan: Über Kondensationen mit Cinenensäure.

(Eingegangen am 3. April 1908.)

Unlängst haben Rupe und Lotz²⁾ gezeigt, daß beim Behandeln von Cineolsäure oder noch besser von Cineolsäure-anhydrid mit Schwefelsäure in der Kälte das Lacton einer Oxyssäure (I) entsteht, welches den ursprünglichen Oxydring des Ausgangsmaterials noch intakt enthält. Dies Lacton geht beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure glatt über in 1.3.4-Dimethylbenzoesäure (II):



Es schien nun nicht ausgeschlossen, daß alle diejenigen Körper zur Ringbildung neigen, welche, wie das in dem eben erwähnten Beispiel der Fall ist, einen Oxydring besitzen, in dem das typische Sauerstoffatom den Schluß eines 6-Ringes bildet. Einfache derartige Oxyde sind unter anderem von Rupe und Schlochoff³⁾ kürzlich dargestellt worden, doch sind sie meistens recht schwer zugänglich. Dagegen schien die Cinenensäure, die von Rupe⁴⁾ unter den Produkten der durch Erhitzen mit Wasser erfolgten Aufspaltung der Cineolsäure aufgefunden wurde, besonders zu solchen Untersuchungen geeignet. Cinen-

¹⁾ Vergl. Vorländer, diese Berichte **30**, 2271 [1897].

²⁾ Rupe und Lotz, diese Berichte **39**, 4083 [1906].

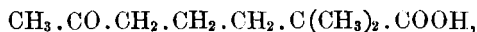
³⁾ Rupe und Schlochoff, diese Berichte **38**, 1498 [1905].

⁴⁾ Rupe, diese Berichte **33**, 1129 [1900].

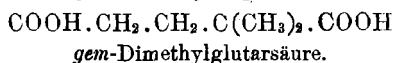
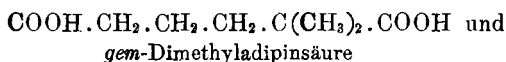
säure ist vor einiger Zeit von Rupe und Schlochoff¹⁾ synthetisch aus Methylheptonon dargestellt worden, sie ist deswegen jetzt leichter zu erhalten.

Unterwirft man diese Säure der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure, so entstehen 2 neue Verbindungen, die eine, in größerer Menge sich bildende, ist eine Säure; in weit kleinerer Ausbeute bekommt man daneben eine Substanz vom Charakter eines Lactons.

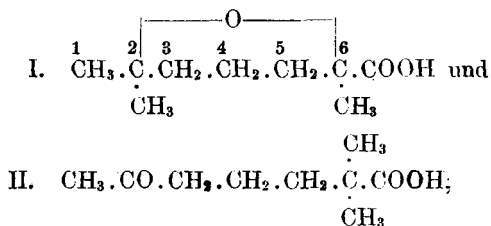
Die flüssige Säure von der Formel: $C_9H_{16}O_3$, die also mit Cinen-säure isomer ist, hielten wir zuerst für eine cyclische Oxyssäure. Sie hat aber alle Eigenschaften einer typischen Ketosäure (liefert Semi-carbazon und Oxim), kann demnach wegen ihrer Zusammensetzung nur aus einer offenen Kette bestehen. Behandelt man diese Säure unter ganz bestimmten Bedingungen mit Salpetersäure, so entsteht in guter Ausbeute α, α -(*gem*)-Dimethyl-glutarsäure (mit Sicherheit bestimmt durch Darstellung des Anhydrids, der Anilido- und der *p*-Toluidosäure). Läßt man andererseits Natriumhypobromit auf die neue Säure einwirken, so bildet sich Bromoform und ebenfalls in guter Ausbeute α, α -(*gem*)-Dimethyl-adipinsäure. Daraus ergibt sich nicht nur, daß am Ende der Kette die Gruppe $CH_3.CO$ steht, sondern es läßt sich aus diesen Spaltungsprodukten mit aller Sicherheit die Konstitutionsformel der Säure aufbauen: sie ist demnach eine δ -Acetyl- α, α -(*gem*)-dimethyl-*n*-valeriansäure



und zerfällt stufenweise in die Abbauprodukte: $CHBr_3$ (Bromoform),



Schreibt man nun die Formel der Cinen-säure I und der aus ihr mit Schwefelsäure entstandenen neuen Säure II neben einander:

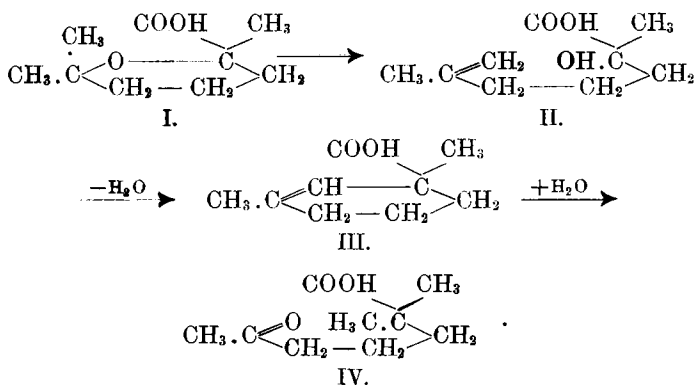


¹⁾ Rupe und Schlochoff, l. c. 1502.

so bemerkt man, daß, abgesehen von der Umwandlung des Oxydsauerstoffs zu einem Carbonylsauerstoff, ein Methyl von Kohlenstoffatom 2 zur Stellung 6 gewandert ist.

Dieser merkwürdige Befund läßt sich unseres Erachtens nur — so aber auch leicht und ungezwungen — erklären, wenn man annimmt, daß intermediär ein Ring gebildet wird, der wieder aufgesprengt wird.

Wie es die Formeln zeigen, wird die Cinensäure (I) zuerst zu einer Oxyssäure aufgespalten (II), diese schließt sich zu einer ungesättigten cyclischen Verbindung unter Austritt von Wasser (III), dann wird Wasser an die Doppelbindung angelagert unter Öffnung des Ringes zur Ketosäure (IV):

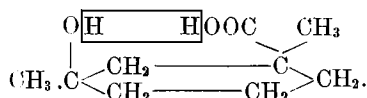


Eine Säure von der gleichen Zusammensetzung und Konstitution ist schon von Tiemann und Schmidt¹⁾ beschrieben, als sie Isogeraniumsäure aboxydierten. Sie nannten den Körper »Isogeron-säure«. Trotz der spärlichen Angaben, welche die beiden Forscher über die Eigenschaften ihrer Säure machen, scheint doch sicher zu sein, daß die beiden Körper nicht identisch sind. Denn Tiemann und Schmidt geben an, ihre Säure sei in Wasser »unschwer löslich«, ferner liefere sie ein Semicarbazon, das bei 198° schmelze, während das Semicarbazon unserer Säure aus der Cinensäure den Schmp. 165° zeigt; dazu ist unsere Säure sehr schwer in Wasser löslich. Die Dimethyladipinsäuren, welche aus den beiden Ketosäuren durch Behandlung mit Hypobromit entstehen, stimmen in ihren Eigenschaften durchaus überein. Worauf die Isomerie der beiden Verbindungen beruht, können wir nicht sagen.

Die Konstitution des zweiten, krystallisierenden, bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Cinensäure entstehenden Körpers konnte

¹⁾ Tiemann und Schmidt, diese Berichte **31**, 883 [1898].

nicht mit aller Sicherheit aufgeklärt werden, wir hatten zu wenig Substanz, und es gelang uns nicht, ein genau bestimmbares Oxydationsprodukt zu erhalten. Da dem Körper die Zusammensetzung $C_9H_{14}O_2$ zukommt und er ferner ein Lacton ist, so muß er eine cyclische Verbindung sein. Man kommt nun leicht zu einer sehr plausiblen Formel, wenn man einfach annimmt, daß sich aus der Cinenensäure zuerst wieder die ringförmige Verbindung (III) bildet (siehe oben); an die doppelte Bindung lagert sich dann ein Mol. Wasser in der Weise an, daß eine cyclische γ -Oxysäure entsteht, die natürlich ein Lacton bildet:



Es ist das Lacton einer 1,3-Dimethyl-1-oxy-hexahydrobenzoesäure-3.

Das Lacton liefert mit Brom eine gut krystallisierende Verbindung, aus der mit Natronlauge oder alkoholischem Kali die ursprüngliche Substanz zurückerhalten werden kann.

Die von Rupe und Schlochoff¹⁾ aufgefundenene Synthese der Cinenensäure wurde in einigen Punkten verbessert. Zum Einschmelzen des Ketoalkohols aus Methylheptonon mit wasserfreier Blausäure wurden Rundkolben von ca. 200 ccm Inhalt verwendet, die einen langen Hals mit 5 mm innerem Durchmesser besaßen. In diese Kolben wurden mit einem Capillartrichterchen zuerst 50 g Ketoalkohol und dann ein gleiches Volumen Blausäure eingefüllt. Das Zuschmelzen des dünnen Halses erfolgte darauf rasch und gefahrlos. Die so präparierten Kolben wurden 24 Stunden in einer gewöhnlichen Blechbüchse als Luftbad auf 50—60° erwärmt.

Auch die Verseifung des Cinenäurenitrils wurde genauer ausgearbeitet. Gleiche Teile Nitril, Äthylalkohol und methylalkoholisches Kali 1 : 2 werden 12 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Darauf wird Wasser zugesetzt, bis das ausgeschiedene Kaliumsalz der Cinenensäure in Lösung gegangen ist. Beim Verjagen des Alkohols scheidet sich das Cinenensäure-amid als Öl ab, das beim Erkalten fest wird. Aus 50 g Nitril wurden so 31 g Amid gewonnen. Aus der Mutterlauge gewinnt man durch starkes Eindampfen und Ansäuern noch 18 g rohe Cinenensäure. Das Amid wird durch 3-stündiges Kochen mit verdünnter Natronlauge (gleiche Teile 29-prozentiger Lauge und Wasser) im Kupferkolben fast quantitativ in die Säure verwandelt. Vor dem Ansäuern der alkalischen Lösung muß diese bis zur Salzhaut eingedampft werden.

Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Cinenensäure.

30 g trockne, fein gepulverte Cinenensäure werden in kleinen Portionen in 300 g konzentrierte, reine, durch Kältegemisch stark ge-

¹⁾ Rupe und Schlochoff, l. c.

kühlte Schwefelsäure (spez. Gewicht 1.84) eingetragen. Es entsteht dabei eine dickflüssige, braune Lösung mit schwachem Geruch nach Schwefeldioxyd. Wenn alle Cinensäure gelöst ist, wird der Kolben aus dem Kältegemisch herausgenommen, mit einem Chlorcalciumrohr versehen und noch 20 Stunden stehen gelassen. Darauf wird auf Eis gegossen und 15 Stunden lang im Extraktionsapparat mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung enthält eine Säure und ein Lacton. Um diese zu trennen, haben wir die ätherische Lösung 2½ Stunden auf der Schüttelmaschine mit Sodalösung geschüttelt.

δ-Acetyl- α , α -(*gem*)-dimethyl-*n*-valeriansäure.

Die Sodalösung, in der sich die Ketosäure befindet, wird angesäuert und mehrere Male mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther wird über Glaubersalz getrocknet und abdestilliert. Der braune Rückstand wird destilliert. Er geht zuerst noch gefärbt und ohne konstanten Siedepunkt über (11 mm, 164—175°). Erst nach mehrmaligem Destillieren konnte eine farblose Flüssigkeit erhalten werden, die bei 11.5 mm Druck von 168.8—169.4° übergang. Um während der Destillation die Bildung weißer Nebel im Apparat zu verhindern, haben wir durch die Capillare Kohlendioxyd geleitet. Unter 739 mm ging die Säure von 275—280° über. Beste Ausbeute: 10 g einmal destillierte Ketosäure aus 30 g Cinensäure.

Von Kaliumpermanganat wird die Säure gar nicht angegriffen.

0.2198 g Sbst.: 0.5049 g CO₂, 0.1856 g H₂O. — 0.1586 g Sbst.: 0.3647 g CO₂, 0.1334 g H₂O. — 0.1507 g Sbst.: 0.3472 g CO₂, 0.1259 g H₂O.

C₉H₁₆O₃. Ber. C 62.74, H 9.36.

Gef. » 62.65, 62.70, 62.84, » 9.48, 9.41, 9.35.

Titration: 0.3911 g Sbst.: 22.72 ccm 1/10-n. NaOH. Ber. 22.72 ccm. $d_4^{20} = 1.0211$, $n_D^{20} = 1.44883$. Ber. $M_D = 45.12$. Gef. $M_D = 45.19$.

Äthylester.

10 g der Säure wurden mit demselben Volumen Schwefelsäure von ca. 40% versetzt und dann so viel Alkohol zugegeben, bis eine klare Lösung entstand. Nach 6-stündigem Kochen wurde stark mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Bei der Destillation unter vermindertem Druck ging der Ester unter 12.5 mm Druck bei 121.5° über. Ausbeute 5.3 g Ester aus 10 g Säure. Durch Kochen mit verdünnter Natronlauge wird der Ester glatt zur Säure verseift.

Semicarbazon.

Etwas mehr als die berechnete Menge Semicarbazidchlorhydrat wird in möglichst wenig Wasser gelöst und dann bis zur alkalischen Reaktion mit Soda versetzt. Die Lösung wird mit der alkalischen Lösung der Ketosäure vereinigt und 12 Stunden stehen gelassen. Durch vorsichtiges Ansäuern wird

das Semicarbazon vollständig ausgefällt. Aus Methylalkohol umkrystallisiert, bildet es große, farblose, flächenreiche Krystalle von tafelförmiger Ausbildung, Schmp. 165° Schwer löslich in Äther, Benzol und Ligroin, ziemlich schwer in Alkohol und Methylalkohol. In Soda löst es sich leicht und fällt beim Ansäuern wieder aus.

0.1757 g Sbst.: 0.3376 g CO₂, 0.1421 g H₂O. — 0.1697 g Sbst.: 0.3250 g CO₂, 0.1260 g H₂O. — 0.2031 g Sbst.: 34.5 ccm N (20.5°, 739 mm). — 0.2588 g Sbst.: 43.5 ccm N (23.5°, 744.5 mm).

C₁₀H₁₉O₃N₃. Ber. C 52.34, H 8.35, N 18.37.
Gef. » 52.40, 52.23, » 9.04, 8.30, » 18.75, 18.41.

Oxim.

Schwach alkalische Lösungen von 3 g Hydroxylaminchlorhydrat und 3 g Ketosäure wurden vereinigt und 2 Tage stehen gelassen. Nach dem Ansäuern wurde 10-mal mit Äther extrahiert. Nach dem Verdunsten des Äthers im Vakuumexsiccator bleibt eine feste, amorphe Masse zurück, die in Wasser und allen üblichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist. Durch Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff erhält man das Oxim in großen, harten Krystallen von prismatischer Form, Schmp. 93—93.5°. Ausbeute 2 g Rohprodukt aus 3 g Säure.

0.1383 g Sbst.: 9.59 ccm N (21°, 747 mm).

C₉H₁₇O₃N. Ber. N 7.50. Gef. N 7.71.

α, α-(gem)-Dimethyl-glutarsäure.

Die Einwirkung von Salpetersäure auf die Ketosäure muß unter großer Vorsicht mit nur kleinen Substanzmengen ausgeführt werden, da sie sonst zu heftig verläuft. Zu 2 g in Eis gut gekühlter Ketosäure wird das 1½-fache Volumen gut gekühlter Salpetersäure (spez. Gewicht 1.48) zugefügt. Sobald die Temperatur auf 30° gestiegen ist, wird das Kölbchen wieder in das Eiswasser getaucht. Indem man jenes abwechselnd aus dem Eis herausnimmt und wieder eintaucht, kann man die Temperatur so regulieren, daß sie nicht unter 30° sinkt und nicht über 65—70° steigt. Einige Stunden nach beendeter Reaktion wird durch mehrmaliges Eindampfen mit Wasser die Salpetersäure verjagt. Schließlich wird die Lösung in einen Kolben gespült und mit einem Überschuß aufgeschlämmter Kreide kurze Zeit gekocht und filtriert. Das Filtrat wird eingedampft, wobei sich das Calciumsalz der Dimethylglutarsäure in Form von blumenkohlartigen Massen ausscheidet.

Dieses Calciumsalz wird mit verdünnter Salzsäure versetzt und die klare Lösung 6-mal mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers im Vakuumexsiccator bleibt die *α, α*-Dimethylglutarsäure als schneeweiße, harte Masse zurück. Aus 12 (6 × 2) g Ketosäure

wurden 7 g dieses rohen Produktes erhalten, also 63.6% der theoretischen Ausbeute. Die Säure ist in Alkohol, Chloroform, Benzol und Eisessig leicht, in Ligroin aber schwer löslich. Sie wird am besten aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin oder von Chloroform und Ligroin umkrystallisiert. Sie bildet feine, seidenglänzende Nadeln. Nach zweimaligem Umkrystallisieren schmilzt sie bei 80.5°. Eine vollkommen reine Säure vom Schmp. 84°¹⁾ wurde erst aus dem Anhydrid erhalten.

Anhydrid. 5 g Säure wurden mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht. Nachdem bei wenig vermindertem Druck Essigsäureanhydrid und Essigsäure abdestilliert worden waren, ging das Anhydrid der Dimethylglutarsäure unter 11 mm Druck von 135—138° über. Es erstarrte sofort in der Vorlage. Der Schmelzpunkt liegt bei 38°, stimmt also genau mit den Angaben der Literatur überein.

Durch Kochen mit Wasser und nachheriges Eindampfen kann das Anhydrid in die Säure zurückverwandelt werden. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol und Ligroin zeigt die so erhaltene Säure den richtigen Schmelzpunkt von 84—85°.

0.1155 g Sbst.: 0.2219 g CO₂, 0.0796 g H₂O.

C₇H₁₂O₄. Ber. C 52.47, H 7.55.

Gef. » 52.40, » 7.70.

Titration: 0.2259 g Sbst.: 28.30 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. Ber. 28.21 ccm.

Die Anilidsäure wurde dargestellt, indem 0.8 g Anhydrid in 4 g trocknen Benzols aufgelöst und mit 0.5 g Anilin versetzt wurden. Nach 10 Minuten erstarrte die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol und Wasser erhält man Krystalle vom Schmp. 144—145°²⁾.

Die *p*-Toluidsäure wurde auf vollkommen analoge Weise dargestellt. Die Krystalle zeigten den Schmp. 151.5°³⁾.

α, α -(*gem*)-Dimethyl-adipinsäure.

Die Ketosäure wurde in Soda gelöst und darauf frisch bereitete Bromlauge im kleinen Überschuß zugegeben; schließlich wurde etwas Natriumbisulfidlösung zugesetzt. Nach einigen Stunden wurde das abgeschiedene Bromoform durch Ausschütteln mit Äther entfernt. Die alkalische Lösung wurde angesäuert, durch Zusatz von Soda wieder schwach alkalisch gemacht und bis zur Salzhaut eingedampft. Die konzentrierte Lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert und circa 12-mal mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb ein dickes Öl zurück, das im Exsiccator erstarrte. Diese rohe α, α -Di-

¹⁾ Blaise, Bull. soc. chim. [3] 21, 623.

²⁾ Tiemann, diese Berichte 30, 255 [1897].

³⁾ Blaise, loc. cit.

methyladipinsäure kann aus Wasser umkrystallisiert werden; sie bildet dann glänzende, rechteckige Blättchen vom Schmp. 87° ¹⁾. Aus 5 g Ketosäure entstanden 3 g reine Dimethyladipinsäure. In Ligroin und in kaltem Wasser ist sie schwer, in allen anderen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Das Calciumsalz ist leicht löslich, ebenso das Barium-, Magnesium-, Kobalt- und Nickelsalz. Schwer löslich ist dagegen das Silber-, Quecksilber-, Blei- und Eisensalz. Kupferacetat erzeugt eine hellgrüne, amorphe Fällung, die nach einigen Wochen krystallinisch wird (wie das Kupfersalz der Adipinsäure) ²⁾.

0.2235 g Sbst.: 0.4502 g CO₂, 0.1668 g H₂O.

C₈H₁₄O₄. Ber. C 55.14, H 8.10.

Gef. » 54.94, » 8.34.

Titration: 0.2374 g Sbst.: 27.24 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. Ber. 27.27 ccm.

Lacton der 1.3-Dimethyl-1-oxy-hexahydrobenzoesäure-(3).

Die Ätherlösung, in der sich das Lacton befindet (s. oben), wird über Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand im Anschütz-Kölbchen unter vermindertem Drucke destilliert. Dabei gehen zuerst bei $60-80^{\circ}$ und $12-15$ mm Druck kleine Mengen eines Öles über, welches wir als das von Rupe und Schlochoff ³⁾ auf anderem Wege dargestellte Cinen erkannten. Wenn das Thermometer gegen 90° steigt, wird das Cinen aus der Vorlage herausgespült. Das Lacton geht dann unter 11 mm Druck von $102-114^{\circ}$ über. Es erstarrt meistens sofort in der Vorlage. Durch mehrmaliges Abpressen zwischen Filtrierpapier erhält man es schon ziemlich rein. Aus Ligroin umkrystallisiert, bildet es schöne Krystalle vom Schmp. $50-51^{\circ}$. In Wasser ist es schwer, in Äther, Alkohol und Benzol sehr leicht löslich. Maximale Ausbeute: 4.3 g aus 30 g Cinenensäure.

0.2344 g Sbst.: 0.6050 g CO₂, 0.1976 g H₂O. — 0.1459 g Sbst.: 0.3753 g CO₂, 0.1172 g H₂O.

C₉H₁₄O₂. Ber. C 70.20, H 9.16.

Gef. » 70.39, 70.15, » 9.34, 9.03.

Titration: 0.1972 g Sbst.: 12.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. Ber. 12.8 ccm.

Calciumsalz der Oxysäure. Das Lacton wird $3\frac{1}{2}$ Stdn. mit Wasser und geschlämmter Kreide gekocht, filtriert und zur Trockne eingedampft. Das so erhaltene Ca-Salz wird 5 Tage im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Bei langsamem Verdunsten einer wäßrigen Lösung scheidet es sich in schönen 6-seitigen Platten aus.

¹⁾ Tiemann und Schmidt, loc. cit

²⁾ Dieterle und Hell, diese Berichte **17**, 2226 [1884].

³⁾ Rupe und Schlochoff, diese Berichte **38**, 1498 [1905].

0.1154 g Sbst.: 0.0166 g CaO.

$C_{18}H_{30}O_6$ Ca. Ber. Ca 10.49. Gef. Ca 10.29.

Einwirkung von Brom auf das Lacton. Setzt man eine Probe des Lactons 24 Stdn. lang an einem dunkeln Orte der Einwirkung von Bromdämpfen aus, so entsteht zunächst eine dunkle Flüssigkeit. Befreit man diese durch Verreiben mit Bisulfit von überschüssigem Brom, so erhält man ein noch etwas schmieriges Bromderivat, das nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin schöne, flächenreiche Krystalle vom Schmp. 73.5—74° bildet. Dieses Bromid hat noch immer Lactoncharakter. Kocht man es mit Natronlauge oder mit alkoholischem Kali, so wird der ursprüngliche Körper zurückgebildet. Da von diesem Bromderivat Aufschluß über die Konstitution des Lactons nicht zu erwarten war, wurde es nicht genauer untersucht.

Ganz analog, wie die Ketosäure wurde auch das Lacton mit Salpetersäure behandelt. Es entstand dabei eine schmierige Säure, die trotz mehrerer Versuche nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Es gelang auch nicht, charakteristische Derivate davon darzustellen.

Durch Behandeln des Lactons mit rauchender Schwefelsäure und darauf folgende Neutralisation mit Bariumcarbonat konnte ein Bariumsalz einer Sulfosäure gewonnen werden. Es gelang aber nicht, den diesem zugrunde liegenden Kohlenwasserstoff oder charakteristische Derivate zu erhalten.

Nach zweitägigem Erwärmen des Lactons mit Kaliumpermanganat auf dem Wasserbad konnte fast die ganze Menge der Substanz wieder zurückgewonnen werden. Ebenso nach mehrstündigem Kochen mit Chromsäure-Schwefelsäure-Gemisch. Auch Wasserstoffsperoxyd wirkte gar nicht ein. Beim Schmelzen mit Chlorzink trat bei circa 200° plötzlich vollkommene Verkohlung ein.

Basel, Universitätslaboratorium II.

225. Emil Fischer und Oskar Weichhold: Spaltung der Phenyl-aminoessigsäure in die optisch-aktiven Komponenten.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 19. März 1908.)

Da für die Aufklärung der Waldenschen Umkehrung ein breites experimentelles Material unentbehrlich ist, so schien uns die Untersuchung der optisch-aktiven Phenylaminoessigsäure, bei welcher die asymmetrische Gruppe zwischen dem elektronegativen Phenyl und Carboxyl steht, von Wichtigkeit zu sein. Beim Beginn unserer Studien war die Phenylaminoessigsäure nur in der Racemform bekannt; erst in neuester Zeit hat F. Ehrlich die linksdrehende Form beschrieben, die er durch partielle Vergärung des Racemkörpers mit