

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

Hefe erhielt¹⁾. Da aber die Vergärung des Antipoden nur unvollständig ist, so erfordert die Reinigung der aktiven Säure eine umständliche fraktionierte Krystallisation und führt auch dann noch nicht, wie Hr. Ehrlich selbst schon vermutet hat, zu einem optisch reinen Präparat.

Viel bequemer ist die von uns benutzte Spaltung der Formylverbindung durch Cinchonin und Chinin. Sie hat auch den Vorteil, daß man beide aktive Formen gewinnt.

Wir haben die aktive Säure in Bezug auf ihr Verhalten gegen salpetrige Säure und Nitrosylbromid geprüft in der Erwartung, bei einer dieser Reaktionen einer Waldenschen Umkehrung zu begegnen. Es hat sich aber ergeben, daß auch bei sehr vorsichtiger Operation in beiden Fällen so starke Racemisierung eintritt, daß die Isolierung reiner aktiver Produkte nicht möglich war, und deshalb der Endzweck des Versuches nicht erreicht wurde. Die Racemisierung wird offenbar durch die Nachbarschaft des Phenyls sehr begünstigt, denn unter gleichen Bedingungen zeigte sich beim Phenylalanin nur eine mäßige Racemisation²⁾.

dl-Formyl-Phenyl-aminoessigsäure.



Die Darstellung ist genau so wie beim Formyl-leucin³⁾.

Wird die Aminosäure mit der 1 $\frac{1}{2}$ -fachen Menge Ameisensäure (Kahlbaum, 98.5-proz.) 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, so geht sie allmählich fast vollständig in Lösung; man verdampft dann bei 10–15 mm Druck möglichst vollständig das Lösungsmittel und wiederholt die Behandlung mit der gleichen Menge Ameisensäure noch zweimal. Schließlich wird die Masse nach dem Verjagen der Ameisensäure mit der 1 $\frac{1}{2}$ -fachen Menge eiskalter *n*-Salzsäure sorgfältig verrieben, um unveränderte Aminosäure zu entfernen, sehr scharf abgesaugt und gepreßt und noch mit wenig eiskaltem Wasser sorgfältig gewaschen. Die Ausbeute betrug im Durchschnitt 80% der Theorie. Um das gelbrot gefärbte Produkt zu reinigen, krystallisiert man aus der 4–5-fachen Menge siedendem Wasser unter Zusatz von Tierkohle. Wenn nötig, wird diese Operation wiederholt. Aus der Mutterlauge der Formylverbindung läßt sich durch Eindampfen mit Salzsäure auf dem Wasserbade die Phenylaminoessigsäure zurückgewinnen.

Für die Analyse diente ein farbloses Präparat, das im Vakuum-exsiccator über Schwefelsäure getrocknet war:

¹⁾ Biochem. Ztschr. 8, 445 [1908].

²⁾ E. Fischer und W. Schoeller, Ann. d. Chem. 357, 11 [1907].

³⁾ E. Fischer und O. Warburg, diese Berichte 38, 3997 [1905].

0.1151 g Sbst.: 0.2545 g CO₂, 0.0529 g H₂O. — 0.1714 g Sbst.: 11.8 ccm N (18°, 750 mm).

C₉H₉O₃N (Mol.-Gew. 179.1). Ber. C 60.31, H 5.07, N 7.82.

Gef. » 60.30, » 5.14, » 7.87.

Die Substanz hat keinen scharfen Schmelzpunkt. Sie beginnt gegen 176.5° zu sintern und schmilzt beim raschen Erhitzen gegen 180° (korr.) unter Gasentwicklung und Gelbfärbung.

Sie löst sich leicht in heißem Wasser, Alkohol und Aceton, dann sukzessive schwerer in Essigester, Benzol, Äther.

Aus Wasser krystallisiert sie in mikroskopischen Nadeln oder Spießeln, die sternförmig verwachsen sind, oder auch in kugligen Aggregaten von krystallinischer, aber wenig charakteristischer Struktur.

Aktive Formyl-Phenyl-aminoessigsäure.

70 g Racemverbindung werden mit 115 g Cinchonin (1 Mol.), beide fein gepulvert, in 2 l kochendem Wasser gelöst, und die Flüssigkeit wenn nötig filtriert. Beim Erkalten tritt bald Krystallisation ein, besonders wenn man mit einigen Kryställchen von einer früheren Darstellung impft; solche Impfkrystalle sind verhältnismäßig leicht zu beschaffen durch Verdunsten eines Teiles der wäßrigen Lösung im Vakuumexsiccator unter öfterem Reiben. Läßt man nach Beginn der Krystallisation die Flüssigkeit noch 12 Stunden unter zeitweisem Umschütteln stehen, so scheidet sich das Cinchoninsalz der *l*-Formylphenyl-aminoessigsäure zum größeren Teil ab. Die Ausbeute beträgt etwa 95 g. Das Produkt wird aus der 9-fachen Menge heißem Wasser umkrystallisiert. Zur völligen Reinigung genügt in der Regel nochmaliges Umkrystallisieren aus der 9-fachen Menge heißem Wasser. Die Ausbeute geht dabei erheblich herunter und beträgt schließlich 50—60 % der Theorie. Das Cinchoninsalz bildet schöne, farblose, manchmal zentimeterlange Krystalle, die prismatisch ausgebildet sind.

Zur Bereitung der freien

l-Formyl-Phenyl-aminoessigsäure

löst man 37 g Cinchoninsalz in 500 ccm heißem Wasser, versetzt noch warm mit 25 ccm *n*-Natronlauge, wobei schon ein Teil des Cinchonins ausfällt, kühlt jetzt rasch ab und gibt noch 57.6 ccm *n*-Natronlauge zu, so daß die Gesamtmenge des Alkalis wenig mehr als 1 Mol. beträgt. Nachdem das Gemisch in Eiswasser sorgfältig gekühlt ist, wird das Cinchonin scharf abgesaugt und mehrmals mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen. Zum Filtrat fügt man 8 ccm *n*-Salzsäure, um den Überschuß an Alkali zu neutralisieren, verdampft dann die Lösung unter 10—20 mm Druck auf etwa 60 ccm und versetzt schließlich mit

37.3 ccm doppeltnormaler Salzsäure. Dabei fällt die aktive Formylverbindung sofort krystallinisch aus; sie wird nach 1-stündigem Stehen bei 0° abgesaugt und mit eiskaltem Wasser gewaschen. Die Ausbeute betrug 12.5 g oder 88% der Theorie. Zur völligen Reinigung wird aus etwa 10 Teilen kochendem Wasser umkrystallisiert. Zur Analyse wurde im Vakuumexsiccator getrocknet.

0.1238 g Sbst.: 0.2736 g CO₂, 0.0553 g H₂O. — 0.1120 g Sbst.: 7.41 ccm N (14.5°, 764 mm).

C₉H₉O₃N(179.1). Ber. C 60.31, H 5.07, N 7.82.

Gef. » 60.27, » 5.00, » 7.75.

Die Verbindung schmilzt etwas höher als der Racemkörper, aber wegen der Zersetzung auch nicht konstant. Beim raschen Erhitzen beginnt sie gegen 187° zu sintern und schmilzt gegen 190° (korr.) unter Gasentwicklung und Gelbfärbung.

In siedendem Wasser ist sie leicht löslich, doch etwas schwerer als der Racemkörper, und krystallisiert daraus in mikroskopisch sehr dünnen, langgestreckten Platten, die vielfach verwachsen sind und manchmal wie Nadeln aussehen. Leicht wird sie ferner von Alkohol und Aceton aufgenommen und krystallisiert aus Alkohol in sehr feinen Nadeln, die oft zu Büscheln vereinigt sind.

Für die optische Bestimmung diente die alkoholische Lösung.

0.2555 g Sbst., Gesamtgewicht der Lösung 6.3777 g. Mithin Prozentgehalt 4.006. $d_4^{20} = 0.8048$. Drehung im 2-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 16.76° nach links. Mithin $[\alpha]_D^{20} = -259.9^\circ$.

Das für die folgende Bestimmung dienende Präparat war aus dem gleichen Cinchoninsalz bereitet, nachdem es noch zweimal aus Wasser umkrystallisiert war.

0.2566 g Sbst., Gesamtgewicht der Lösung 6.3321 g. Mithin Prozentgehalt 4.052. $d_4^{20} = 0.8053$. Drehung im 2-dm-Rohr bei 20° im Natriumlicht 16.95° nach links. Mithin $[\alpha]_D^{20} = -259.7^\circ$.

Da das Drehungsvermögen hierbei nicht mehr erhöht wurde, so ist das öftere Umkrystallisieren des Cinchoninsalzes überflüssig. Ferner glauben wir, aus dem Resultat den Schluß ziehen zu dürfen, daß die Formylverbindung sehr wahrscheinlich optisch rein war.

d-Formyl-Phenyl-aminoessigsäure.

Für ihre Bereitung dienten die ersten beiden wäßrigen Mutterlaugen, die bei der Gewinnung des Cinchoninsalzes des optischen Antipoden resultieren. Man versetzt sie mit soviel *n*-Natronlauge, daß stark alkalische Reaktion eintritt, filtriert vom abgeschiedenen Cinchonin auf der Pumpe und fügt zum Filtrat eine dem Alkali entsprechende Menge *n*-Salzsäure. Zu dieser Flüssigkeit, die ungefähr 4 l beträgt, fügt man etwa 95 g gepulvertes Chinin und kocht,

wobei Lösung eintritt. Bei mehrtägigem Stehen scheiden sich reichliche Mengen von Krystallen zugleich mit einem Öl aus. Man filtriert, preßt die Krystalle zwischen Fließpapier und krystallisiert sie aus nicht zu viel heißem Alkohol. Zur völligen Reinigung haben wir das Chininsalz aus etwa der 40-fachen Menge heißem Wasser umkrystallisiert, wobei ungefähr $\frac{1}{6}$ verloren geht. Es bildet dann seideglänzende, farblose Nadeln.

Für die Rückverwandlung in den Formylkörper übergießt man 30 g Chininsalz mit 60 ccm kalter *n*-Natronlauge und fügt Äther hinzu. Beim kräftigen Umschütteln wird das ölig ausgeschiedene Chinin vom Äther leicht aufgenommen. Nachdem die ätherische Schicht abgetrennt und der Rest des Chinins durch abermaliges Ausäthern entfernt ist, versetzt man die alkalische Lösung mit 60 ccm *n*-Salzsäure. Die abgeschiedene Formylverbindung wird nach dem Abkühlen auf 0° abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Diese Isolierung aus dem Chininsalz ist nur mit geringem Verlust verbunden. Berechnet man die Ausbeute an Formyl-*d*-Verbindung auf den ursprünglich angewandten Racemkörper, so beträgt sie 35—40% der Theorie.

Für die Analyse und optische Bestimmung war nochmals aus heißem Wasser umgelöst und im Vakuumexsiccator getrocknet worden.

0.1324 g Sbst.: 0.2931 g CO₂, 0.0605 g H₂O. — 0.1153 g Sbst.: 8 ccm N (20°, 759.5 mm).

C₉H₉O₃N (179.1). Ber. C 60.31, H 5.07, N 7.82.
Gef. » 60.38, » 5.11, » 7.96.

Für die optische Bestimmung diente die alkoholische Lösung.

0.1642 g Sbst., Gesamtgewicht der Lösung 4.2658 g. Mithin Prozentgehalt 3.849. $d_4^{20} = 0.8045$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° im Natriumlicht 8.03° nach rechts ($\pm 0.015^\circ$). Mithin $[\alpha]_D^{20} = + 259.3^\circ (\pm 0.5^\circ)$.

Für die zweite Bestimmung wurde ein Präparat benutzt, das aus demselben Chininsalz, aber erst nach abermaliger Krystallisation aus Wasser dargestellt war.

0.2331 g Sbst., Gesamtgewicht der Lösung 6.0223 g. Mithin Prozentgehalt 3.871. $d_4^{20} = 0.8044$. Drehung im 2-dm-Rohr bei 20° im Natriumlicht 16.16° nach rechts ($\pm 0.04^\circ$). Mithin $[\alpha]_D^{20} = + 259.45^\circ (\pm 0.6^\circ)$.

Wie man sieht, stimmen diese Werte sowohl unter einander, als auch mit dem Drehungsvermögen des Antipoden überein. Dasselbe gilt für Schmelzpunkt, Aussehen der Krystalle und Löslichkeit.

Aktive Phenyl-aminoessigsäuren.

Die Hydrolyse der Formylkörper geht sehr leicht von statten; es genügt, mit der zehnfachen Menge 10-prozentiger Bromwasserstoffsäure $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflußkühler zu kochen. Die Lösung wird dann unter 10—15 mm Druck zur Trockne verdampft, wobei das Bromhydrat in schönen weißen Nadeln zurückbleibt. Man löst es in etwa

25 Teilen 50-prozentigen Alkohols und fügt Ammoniak in geringem Überschuß hinzu. Dann scheidet sich die Aminosäure in glänzenden Nadeln als dicker Brei ab. Sie wird abgesaugt und mit verdünntem Alkohol gewaschen. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Für die Analyse und optische Bestimmung diente ein Präparat, das aus der 70-fachen Menge kochendem Wasser umkristallisiert und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet war.

l-Phenyl-aminoessigsäure.

0.1735 g Sbst.: 0.4030 g CO₂, 0.0940 g H₂O. — 0.1110 g Sbst.: 9.1 ccm. N (23°, 763 mm).

C₈H₉O₂N (Mol.-Gew. 151.1). Ber. C 63.54, H 6.00, N 9.27.

Gef. » 63.35, » 6.06, » 9.33.

Die Aminosäure zeigt wie die meisten anderen Aminosäuren keinen konstanten Schmelzpunkt; im geschlossenen Capillarrohr fanden wir ihn je nach der Schnelligkeit des Erhitzens bei 305—310° (korr.), was mit der Angabe von Ehrlich, 303—305°, im wesentlichen übereinstimmt.

Sie ist in heißem Wasser erheblich leichter löslich als der Racemkörper, verlangt davon aber noch ungefähr 70 Teile. Für die Bestimmung der Löslichkeit in kaltem Wasser wurde die gepulverte Substanz bei 25° im Thermostaten 20 Stunden im Silberrohr mit Wasser geschüttelt: 1 Teil Aminosäure verlangt unter diesen Umständen 207.6 Teile Wasser von 25°.

In absolutem Alkohol ist sie so gut wie unlöslich, löst sich dagegen in kochendem 50-prozentigem Alkohol und krystallisiert daraus in kurzen, glänzenden Nadeln. Aus Wasser krystallisiert sie in langen, ganz schmalen und sehr dünnen Platten, die manchmal wie Nadeln aussehen und auch häufig zu ausgezackten Aggregaten vereinigt sind. In Alkali ist sie leicht löslich, nicht so leicht wird sie von verdünnter Salzsäure aufgenommen, schwer löslich in starker Salzsäure.

Für die Bestimmung des Drehungsvermögens diente eine Lösung in wenig mehr als der berechneten Menge Salzsäure von ungefähr 2.5 %.

0.7438 g Sbst. wurden gelöst in 6.7 ccm Normalsalzsäure und 3 ccm Wasser, Gesamtgewicht der Lösung 10.3400 g. Mithin Prozentgehalt 7.193. $d_4^{20} = 1.0286$. Drehung im 2-dm-Rohr bei 20° im Natriumlicht 23.35° nach links. Mithin $[\alpha]_D^{20} = -157.78^\circ (\pm 0.5^\circ)$.

Nach nochmaligem Umlösen der Aminosäure aus heißem Wasser wurde fast der gleiche Wert gefunden:

0.5387 g Sbst. wurden in 4.85 ccm Normalsalzsäure und 2.17 ccm Wasser gelöst; Gesamtgewicht der Lösung 7.6671 g. Mithin Prozentgehalt 7.026. $d_4^{20} = 1.0277$; Drehung im 2-dm-Rohr bei 20° im Natriumlicht 22.80° nach links. Mithin $[\alpha]_D^{20} = -157.87^\circ (\pm 0.5^\circ)$.

Um einen Vergleich mit dem von F. Ehrlich bei seinem besten Präparat gefundenen Wert zu haben, haben wir mit obiger Substanz einen dritten Versuch ausgeführt, wobei 10-prozentige Salzsäure zur Anwendung kam.

0.3032 g Sbst., Gesamtgewicht der Lösung 8.2277 g. Mithin Prozentgehalt 3.686. $d_4^{20} = 1.0586$. Drehung im 2-dm-Rohr bei 20° im Natriumlicht 12.91° nach links ($\pm 0.03^\circ$). Mithin $[\alpha]_D^{20} = -165.43^\circ (\pm 0.4^\circ)$.

Man ersieht daraus, daß das Präparat von F. Ehrlich, der $[\alpha]_D^{20} : -144.83^\circ$ fand, optisch noch nicht rein war, wie er schon selbst vermutete, sondern daß es mindestens noch 6.2% des Antipoden enthält. Ferner ist zu beachten, daß die spezifische Drehung durch die starke Salzsäure etwas erhöht wird.

Dem schon erwähnten, schön krystallisierten Bromhydrat ist das Chlorhydrat sehr ähnlich. Es läßt sich aus warmer, ganz verdünnter Salzsäure leicht umkrystallisieren und bildet lange, farblose Nadeln. Es löst sich leicht in warmem Wasser und Alkohol; aus letzterem wird es durch Äther gefällt. Im Capillarrohr schmilzt es nicht konstant gegen 246° (korr.) unter Gasentwicklung. Für die Analyse wurde im Vakuumexsiccator getrocknet:

0.1168 g Sbst.: 0.089 g AgCl.

$C_8H_9O_2N.HCl$ (187.5) Ber. Cl 18.90. Gef. Cl 18.84.

l-Phenyl-aminoessigsäure-äthylester. Suspensiert man 5 g Aminosäure in 50 ccm absolutem Alkohol und leitet trockne Salzsäure ohne Kühlung bis zur Sättigung ein, so findet in der Regel klare Lösung statt. Ist dies nicht der Fall, so muß schließlich bis zur völligen Lösung erhitzt werden. Man verdampft dann unter stark vermindertem Druck, löst den Rückstand in Alkohol und fällt mit Äther.

Für die Analyse wurde im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet:

0.1906 g Sbst.: 0.1286 g AgCl.

$C_{10}H_{13}O_2N.HCl$ (215.6). Ber. Cl 16.44. Gef. Cl 16.68.

Das Salz ist in Wasser leicht löslich. Es schmilzt unter Gasentwicklung bei ungefähr 203° (korr.).

0.2103 g Sbst. wurden in 4 ccm Wasser gelöst, Gesamtgewicht der Lösung 4.1880 g. Mithin Prozentgehalt 5.021. $d_4^{18} = 1.0097$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° im Natriumlicht 4.51° nach rechts ($\pm 0.02^\circ$). Mithin $[\alpha]_D^{20} = +83.95 (\pm 0.4^\circ)$.

Versetzt man die nicht zu verdünnte Lösung des Salzes mit Alkalicarbonat, so scheidet sich der freie Ester als Öl ab und kann leicht ausgeäthert werden.

d-Phenyl-aminoessigsäure.

Da die Eigenschaften dieselben sind wie beim Antipoden, so begnügen wir uns damit, die Resultate der Analyse und optischen Bestimmung anzuführen.

0.1686 g Sbst.: 0.3928 g CO₂, 0.0909 g H₂O. — 0.1129 g Sbst.: 9.2 ccm N (20.5°, 760 mm).

C₈H₉O₂N (151.1). Ber. C 63.54, H 6.00, N 9.27.
Gef. » 63.54, » 6.03, » 9.34.

Optische Bestimmung: 0.5410 g Sbst. wurden in 4.85 ccm Normalsalzsäure und 2.17 ccm Wasser gelöst; Gesamtgewicht der Lösung 7.6217 g. Mithin Prozentgehalt 7.098. $d_4^{20} = 1.0281$. Drehung im 2-dm-Rohr bei 20° im Natriumlicht 23.04° nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{20} = +157.86^\circ (\pm 0.5^\circ)$.

Nach nochmaligem Umkrystallisieren der Aminosäure aus Wasser war die Drehung nicht geändert.

0.5427 g Sbst. wurden in 4.88 ccm Normalsalzsäure und 2.18 ccm Wasser gelöst; Gesamtgewicht der Lösung 7.6831 g. Mithin Prozentgehalt 7.064. $d_4^{20} = 1.0281$. Drehung im 2-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 22.96° nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{20} = +158.09^\circ (\pm 0.5^\circ)$.

Endlich haben wir noch das Drehungsvermögen der *d*-Phenyl-aminoessigsäure in wäßriger Lösung untersucht und dafür die bei 25° gesättigte Lösung benutzt.

Prozentgehalt 0.4795. $d_4^{20} = 1.0002$. Drehung im 2-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 1.08° nach rechts ($\pm 0.025^\circ$). Mithin $[\alpha]_D^{20} = +112.6^\circ (\pm 3^\circ)$.

Beide Aminosäuren sind nahezu geschmacklos. Von dem charakteristischen Unterschied im Geschmack, der wiederholt bei den optischen Antipoden der Aminosäuren beobachtet wurde, ist hier also nichts zu merken.

Verwandlung der Phenyl-aminoessigsäure in Mandelsäure.

Die Wirkung der salpetrigen Säure verläuft in eiskalter, verdünnter, schwefelsaurer Lösung ziemlich glatt, wie folgender Versuch mit der Racemverbindung zeigt.

Zu einer Lösung von 1 g *dl*-Phenylaminoessigsäure in 18 ccm Wasser und 5 ccm fünffachnorm. Schwefelsäure, die in Eiswasser gekühlt war, wurde unter vielfachem Umschütteln eine Lösung von 0.7 g Natriumnitrit (1.5 Mol.) in 2 ccm Wasser innerhalb 1 Stunde zugetropft. Dabei fand eine langsame Gasentwicklung statt, die nach 4—5-stün-

digem Stehen der bei 0° gehaltenen Flüssigkeit beendet war. Die Lösung wurde nun ausgeäthert; beim Verdampfen des Äthers blieb ein Öl zurück, das bald erstarrte (0.8 g). Das Rohprodukt war frei von Stickstoff. Nach dem Lösen in Äther und Fällen mit Petroläther zeigte es den Schmp. 118—119° der inaktiven Mandelsäure.

Derselbe Versuch wurde nun mit reiner *d*-Phenylaminoessigsäure angestellt. Die Ausbeute an umkrystallisierter Oxysäure betrug hier 0.68 g. Das Präparat zeigte denselben Schmp. 118—119°, während die aktive Mandelsäure bei 133° schmilzt, und war gänzlich inaktiv.

Da die Möglichkeit vorlag, daß die Mandelsäure erst nachträglich in der Flüssigkeit beim stundenlangen Stehen racemisiert wird, so wurde bei einem neuen Versuch das Nitrit innerhalb 1/2 Stunde zugegeben, und dann die Flüssigkeit sofort ausgeäthert. Die Ausbeute an Rohprodukt war nur etwa halb so groß wie zuvor, das heißt 36% der Theorie; aber auch dieses Präparat zeigte weder in ätherischer noch wäßriger Lösung eine Drehung.

Da die aktive Mandelsäure bekanntlich ein sehr hohes Drehungsvermögen hat, so müssen wir annehmen, daß unter den von uns gewählten Bedingungen eine vollständige Racemisierung stattgefunden hat. In der Beziehung unterscheidet sich also die aktive Phenyl-aminoessigsäure von allen bisher untersuchten aktiven α -Aminosäuren.

Etwas anders werden die Resultate bei Anwendung der Ester; denn hier bleibt wenigstens ein Teil der Aktivität bei der Einwirkung der salpetrigen Säure erhalten.

1 g *d*-Phenyl-aminoessigsäureäthylester (ölig) wurde in 22 ccm *n*.-Schwefelsäure gelöst, auf 0° abgekühlt und 0.6 g Natriumnitrit (1.5 Mol.) in der früher beschriebenen Weise zugetropft. Schließlich blieb die Flüssigkeit mehrere Stunden bei 0° stehen, bis die Stickstoffentwicklung beendet war; dabei schied sich ein bräunlich-gelbes Öl ab. Es wurde ausgeäthert, nachdem zuvor der Flüssigkeit ein Überschuß von Schwefelsäure zugefügt war. Die ätherische Lösung wurde zur Entfernung von Säuren mit einer verdünnten Lösung von Natriumcarbonat und dann noch mit Wasser sorgfältig gewaschen. Beim Verdampfen des Äthers blieben 0.67 g Öl zurück, das in ungefähr 10-prozentiger Acetonlösung im 1-dm-Rohr ohne weitere Reinigung 1° nach links drehte, so daß die spezifische Drehung ungefähr -10° betrug.

Da aktiver Mandelsäureäthylester unter ähnlichen Bedingungen nach Walden eine spezifische Drehung von 90.6° zeigt, so war also auch hier bei weitem der größte Teil des Produktes racemisiert.

Etwas günstiger gestaltete sich dieser Versuch bei Anwendung des *d*-Phenyl-aminoessigsäureamylesters. Denn hier wurde durch die Ein-

wirkung der salpetrigen Säure unter gleichen Bedingungen ein Öl erhalten, das annähernd eine spezifische Drehung von 26° nach links hatte. Diese Versuche müssen indessen mit größeren Mengen wiederholt werden, damit wir die Präparate genügend reinigen können.

Dasselbe gilt für die Einwirkung von Stickoxyd und Brom auf die Phenyl-aminoessigsäure oder deren Ester. Bei der freien Säure beobachteten wir auch außerordentlich starke Racemisierung; beim Ester resultierten optisch aktive Öle, die sich aber bei der Analyse als Gemische von Estern der Phenyl-bromessigsäure und wahrscheinlich Mandelsäure erwiesen.

Jedenfalls zeigen alle diese Beobachtungen, daß bei der Eliminierung der Aminogruppe aus der Phenyl-aminoessigsäure große Neigung zur Racemisierung vorhanden ist, und daß das Studium der Waldenschen Umkehrung in diesem Falle mit besonderen Schwierigkeiten verbunden ist.

226. H. Leemann und Eugen Grandmougin: Zur Kenntnis des *symm.* Hexanitro-azobenzols.

(Eingegangen am 6. April 1908.)

Vor einiger Zeit berichteten wir in einer vorläufigen Mitteilung über das Hexanitroazobenzol¹⁾. Da wir das Studium dieses sehr reaktionsfähigen Körpers seitdem gefördert haben, möchten wir kurz über die bis jetzt erhaltenen Resultate referieren.

symm. Hexanitro-hydrazobenzol.

Die Darstellung dieses Körpers ist bereits in unserer vorläufigen Mitteilung kurz angegeben²⁾. Folgendes Verfahren hat sich gut bewährt:

¹⁾ Diese Berichte 39, 4384 [1905].

²⁾ Das Pikryl-hydrazin löst sich entgegen den Angaben von Curtius und Dedichen (Journ. für prakt. Chem. [2], 50, 271) in Alkalien mit tief roter Farbe. Die von den genannten Autoren beobachtete blaue Lösung rührt von etwas Hexanitrohydroazobenzol her, dessen Dialkalisalz sich blau löst.

Sonst fanden wir, übereinstimmend mit Curtius und Dedichen, den Schmelzpunkt des Pikrylhydrazins bei 186° , des Acetylproduktes bei 223° .

Das Acetylprodukt löst sich in Alkalien mit tieferer Farbe und ist gegen Verseifung sehr beständig.