

Auffallend ist der hohe Siedepunkt des Kohlenwasserstoffs unter vermindertem Drucke. Denn während jener unter Atmosphärendruck durchaus normal ist, so ist er unter vermindertem Drucke um wenigstens 25° zu hoch, ja der Siedepunkt liegt sogar höher als der des Methylisopulegols. Der von Rupe und Emmerich<sup>1)</sup> kürzlich beschriebene analoge Körper aus Pulegon siedet unter 13 mm sogar bei 66—67°, also fast 30° tiefer. Um zu ermitteln, ob dem Kohlenwasserstoff bei niederer Temperatur vielleicht ein größeres Molekelgewicht zukommt, haben wir eine Bestimmung des Mol.-Gewichts in Benzollösung nach der Gefrierpunktmethode ausgeführt. Unter diesen Umständen besitzt die Verbindung aber das einfache Molekelgewicht.

0.1508 g Sbst., 7.87 g Benzol:  $\Delta = 0.6675^\circ$ . — 0.1945 g Sbst., 9.38 g Benzol:  $\Delta = 0.7160^\circ$ .

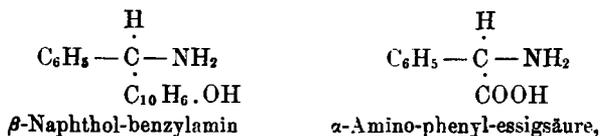
Mol.-Gew. Ber. 150. Gef. 143.5, 144.8.

Basel, Universitätslaboratorium II.

### 358. Mario Betti und Mario Mayer: Optische Spaltung der $\alpha$ -Amino-phenyl-essigsäure.

(Eingegangen am 11. Juni 1908.)

In einer früheren Mitteilung über optische Aktivität einiger Derivate des  $\beta$ -Naphthol-benzylamins hat der eine von uns<sup>2)</sup>, im April 1907, bereits auf die Analogie der beiden Verbindungen,



hingewiesen. Vorarbeiten bezüglich der Spaltung der  $\alpha$ -Amino-phenyl-essigsäure wurden auch damals begonnen. Die ersten Versuche bereiteten aber Schwierigkeiten wegen der schwach sauren und basischen Funktion der Säure, sowie deren geringer Löslichkeit in fast allen indifferenten Lösungsmitteln. Derartige Schwierigkeiten hatte bereits A. Kossel<sup>3)</sup>, als er ohne Erfolg die Spaltung der Säure versuchte. Wir haben dann schließlich eine rasche und leicht zur Spaltung führende Methode aufgefunden. Die betreffende Arbeit war bereits

<sup>1)</sup> Rupe und Emmerich, diese Berichte **41**, 1750 [1908].

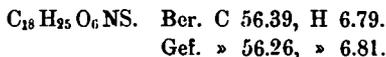
<sup>2)</sup> Betti, Gazz. chim. Ital. **37** [2], 5 [1907].

<sup>3)</sup> Kossel, diese Berichte **24**, 4147 [1891].

beendet, als Mitteilungen über die Spaltung dieser Säure von F. Ehrlich<sup>1)</sup> und, etwas später, von E. Fischer<sup>2)</sup> veröffentlicht wurden. Da unsere Methode verschieden von der von beiden Forschern angewandten ist, so glauben wir dennoch eine kurze Notiz über unsere Resultate geben zu sollen.

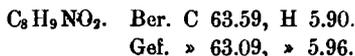
Nach vielen fruchtlosen Versuchen haben wir die Spaltung mittels *d*-Campher-sulfonsäure leicht erzielt.

Eine durch Kohle entfärbte kochende Lösung von 6.5 g roher Aminosäure und 10 g *d*-Camphersulfonsäure in 60 ccm Wasser setzt nach dem Erkalten im Verlauf einiger Tage fast farblose, trimetrische, stark lichtbrechende Krystalle ab, welche etwa die Hälfte der gelösten Komponenten betragen. Die Mutterlauge wird in der Luftleere verdampft. Mehrmals aus Wasser umkrystallisiert, schmilzt die abgechiedene Verbindung bei 210—212° unter Zersetzung.



Eine Lösung von 0.4177 g in 20 ccm Wasser (2,0885-proz.) dreht im 200-mm-Rohr um  $-1.84^\circ$ . Mithin  $[\alpha]_D = -44.07^\circ$ .

Die warme, konzentrierte Lösung mit der äquivalenten Menge Natronlauge zerlegt, setzt mit sehr guter Ausbeute die freie Aminosäure in perlmutterglänzenden Schuppen oder in dünnen, abgeplatteten Nadeln ab, welche keinen konstanten Schmelzpunkt zeigen. Im Capillarröhrchen erhitzt, fanden wir immer über 305°.



Eine wäßrige Lösung von 0.3783 g in 50 ccm Wasser (0.7566-proz.) dreht für 500 mm um  $-4.20^\circ$ . Mithin  $[\alpha]_D = -111.02^\circ$ .

Die Mutterlauge, im Vakuum verdampft, hinterläßt eine fluoreszierende, sirupöse Masse, die, mit der äquivalenten Menge Natronlauge versetzt, die rechtsdrehende Säure in geringer Ausbeute liefert.

Eine Lösung von 0.1230 g in 20 ccm Wasser (0.6150-proz.) dreht im 200-mm-Rohr um  $+1.38^\circ$ . Mithin  $[\alpha]_D = +112.18^\circ$ . ( $+112.6^\circ$  E. Fischer.)

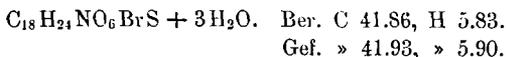
Spaltungsversuche mit Bornylamin oder mit anderen optisch-aktiven starken Basen blieben fruchtlos, weil die  $\alpha$ -Aminophenyllessigsäure mit ihnen keine stabilen Salze bildet.

Zur Bestätigung der für  $[\alpha]_D$  gefundenen Werte haben wir die Spaltung noch mittels *d*-Brom-camphersulfonsäure ausgeführt.

<sup>1)</sup> F. Ehrlich, Chem. Zentralbl. 1908, I, 1632.

<sup>2)</sup> E. Fischer und O. Weichhold, diese Berichte 41, 1286 [1908].

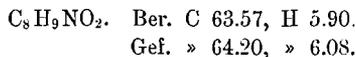
Zu 310 ccm wäßriger Lösung, welche etwa 31 g dieser Säure enthielt, wurden 15 g racemische Säure gefügt, die Lösung auf dem Wasserbade konzentriert, filtriert und in der Luftleere abgedampft. Langsam scheiden sich Krystallmassen ab, welche, mehrmals aus Wasser krystallisiert, zuerst in ihrem Krystallwasser bei 65° schmelzen, dann unter Wasserverlust fest werden und wieder bei 200—210° schmelzen und sich zersetzen.



Krystallwasser bei 110°: Ber. 10.4. Gef. 10.8.

Eine Lösung von 0.6029 g in 20 ccm Wasser (3.0145-proz.) dreht im 200-mm-Rohr um + 5.18°. Mithin  $[\alpha]_{\text{D}} = + 85.94^\circ$ .

Die mit der berechneten Menge Natronlauge abgeschiedene aktive Säure ergab:



Eine Lösung von 0.3951 g in 50 ccm Wasser (0.7902-proz.) dreht im 500-mm-Rohr um + 4.22°. Mithin  $[\alpha]_{\text{D}} = + 110.60^\circ$ .

Aus der Mutterlauge gewinnt man in kleinen Mengen die linksdrehende Form:

Die Lösung von 0.0315 g in 20 ccm Wasser (0.1575-proz.) dreht für 200 mm um  $-0.33^\circ$ . Mithin  $[\alpha]_{\text{D}} = - 107.20^\circ$ .

Die angewandten beiden Spaltungsmethoden ergänzen sich gegenseitig, denn mit der ersteren kann man die linksdrehende Säure, mit der anderen die rechtsdrehende, beide mit guter Ausbeute, gewinnen. Aus den Mutterlauge erhält man die respektiven Antipoden, wenn auch in geringerer Menge. Besonders die Spaltung mit *d*-Campher-sulfonsäure können wir als bequeme und rasche Methode empfehlen.

Florenz. Istituto di Studi superiori. Mai 1908.