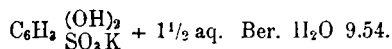


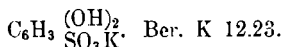
Das so erhaltene dimethoxybenzolsulfosaure Kalium krystallisiert mit $1\frac{1}{2}$ Molekülen Krystallwasser, gerade so wie das von L. Paul beschriebene veratrolsulfosaure Kalium.

Da die von L. Paul für dieses Salz angegebene Analyse anscheinend infolge einer Verwechslung sowohl in der Bruttoformel wie in den Zahlen auf die geforderten Werte nicht stimmt, sei hier der Analysenbeleg angeführt:

0.5463 g Sbst. verloren 0.0533 g Krystallwasser, d. i. 9.76%.



0.4392 g Sbst. (wasserfrei) gaben 0.1503 g K_2SO_4 , d. i. 15.34% K.



Aus dem so erhaltenen dimethoxybenzolsulfosaurem Kalium wurde mittels PCl_5 das Chlorid und aus diesem das Säureamid dargestellt.

Der Schmelzpunkt des Chlorids liegt bei 74° , der des Säureamids bei 135° , Werte, die mit denen von L. Paul für Veratrolsulfosäurechlorid bzw. -amid angegebenen gut übereinstimmen.

Hierdurch ist die Identität beider Sulfosäuren endgültig erwiesen.

320. Emil Fischer, Helmuth Scheibler und Reinhart Groh: Zur Kenntnis der Waldenschen Umkehrung. V. Optisch-aktive β -Amino- β -phenyl-propionsäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 24. Juni 1910.)

In der letzten Mitteilung¹⁾ wurde die wechselseitige Umwandlung von aktiver β -Oxybuttersäure in β -Chlorbuttersäure geschildert. Da bei diesen Vorgängen keine Waldensche Umkehrung nachweisbar war, so sprachen wir die Absicht aus, die Versuche auf die β -Aminobuttersäure auszudehnen. Da aber die Herstellung der aktiven Formen dieser Aminosäure einige Schwierigkeiten machte, die wir erst in der letzten Zeit durch Spaltung des Methylesters mit Camphersulfosäure überwinden konnten, so haben wir es vorgezogen, zunächst die β -Amino- β -phenyl-buttersäure im gleichen Sinne zu untersuchen. Sie ist bisher nur in der racemischen Form bekannt, aber sie läßt sich als Formylverbindung durch Chinidin und Chinin leicht in die optisch-aktiven Formen spalten. Wir glauben, beide in reinem Zu-

¹⁾ E. Fischer und H. Scheibler, diese Berichte **42**, 1219 [1909].

stande isoliert zu haben, und unterscheiden sie, wie in früheren Fällen, nach der Drehung der wäßrigen Lösung als *d*- und *l*-Verbindung. Von ihren Verwandlungen haben wir bisher nur die Überführung in Oxysäure durch Behandlung mit salpetriger Säure, die für den Racemkörper schon von Posner¹⁾ beschrieben wurde, studieren können. Dabei findet, gerade so wie bei der Phenylaminoessigsäure²⁾, starke Racemisierung statt, die offenbar durch die unmittelbare Bindung des Phenyls an das asymmetrische Kohlenstoffatom bedingt ist; aber es bleibt noch ein genügender Teil der Aktivität erhalten, um die Beziehungen der beiden Aminosäuren zu den beiden Oxysäuren, die kürzlich von Mc. Kenzie und Humphries³⁾ durch Spaltung des Racemkörpers gewonnen wurden, feststellen zu lassen.

Die *d*- β -Amino- β -phenylpropionsäure geht bei dieser Reaktion in *l*- β -Oxy- β -phenylpropionsäure über. Wir haben dann noch dieselbe Reaktion auf den Äthylester der Aminosäure übertragen. Hier ist die Racemisierung etwas geringer, und die entstehende Oxysäure hat dieselbe Drehungsrichtung. Daraus folgt, daß eine Waldensche Umkehrung bei der Wirkung der salpetrigen Säure vorläufig nicht nachweisbar und, wie wir wohl hinzufügen dürfen, auch nicht sehr wahrscheinlich ist.

Formyl-*dl*- β -amino- β -phenylpropionsäure,
 $C_6H_5.CH(NH.CHO).CH_2.COOH.$

Die Formylierung der β -Amino- β -phenylpropionsäure, die nach dem Verfahren von Posner⁴⁾ aus Zimtsäure bequem darzustellen ist, gelingt ebenso leicht, wie bei der α -Verbindung⁵⁾. Beim Verreiben mit wenig kaltem Wasser krystallisiert das Produkt sofort, und die Ausbeute beträgt etwa 85 % der Theorie. Zur Reinigung wird aus der 2 $\frac{1}{2}$ -fachen Menge kochendem Wasser umkrystallisiert. Beim Erkalten scheidet es sich sofort und zum größten Teil in gut ausgebildeten Prismen ab.

Zur Analyse war im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0.2044 g Sbst.: 0.4668 g CO₂, 0.1084 g H₂O. — 0.1647 g Sbst.: 10.4 ccm N über 33-prozentiger Kalilauge (17°, 754 mm).

$C_{10}H_{11}O_3N$ (193.1). Ber. C 62.14, H 5.74, N 7.25.

Gef. » 62.28, » 5.93, » 7.29.

¹⁾ Posner, diese Berichte **36**, 4313 [1903].

²⁾ E. Fischer und O. Weichhold, diese Berichte **41**, 1293 [1908]; vergl. auch Mc. Kenzie und Clough, Journ. Chem. Soc. **95**, 777 [1909].

³⁾ Journ. Chem. Soc. **97**, 121 [1910]. ⁴⁾ Diese Berichte **38**, 2320 [1905].

⁵⁾ E. Fischer und W. Schöller, Ann. d. Chem. **357**, 2 [1907].

Die Substanz schmilzt nicht scharf; sie wird bei 125° (korr.) weich und schmilzt bei 128—129° (korr.) zu einer farblosen Flüssigkeit. Aus warmem Wasser krystallisiert sie in langen, konzentrisch verwachsenen Prismen, die bei langsamer Ausscheidung meßbare Größe erreichen. In Methyl- und Äthylalkohol, Essigester und Aceton ist sie zumal in der Wärme leicht löslich, dagegen schwer löslich in Äther und Benzol, so gut wie unlöslich in Petroläther.

Formyl-*d*- β -Amino- β -phenyl-propionsäure.

Die Spaltung des Racemkörpers gelingt mit Hilfe von Chinidin und Chinin, und zwar liefert das Chinidinsalz die rechtsdrehende und das Chininsalz die linksdrehende Komponente. Es ist vorteilhaft, zuerst das Chinidinsalz herzustellen und als Lösungsmittel Methylalkohol zu verwenden.

50 g Racemkörper werden mit 94 g krystallalkoholhaltigem Chinidin ($C_{20}H_{24}N_2O_2 + C_2H_5.OH$) in 400 ccm kochendem Methylalkohol gelöst. Beim Erkalten scheidet sich bald das Salz in langen Nadeln ab, die nach 15-stündigem Stehen bei 0° abgesaugt und mit kaltem Methylalkohol gewaschen werden. Ausbeute 61 g. Eine Probe des Salzes gab eine Formylverbindung, die in 10-prozentiger alkoholischer Lösung $[\alpha]_D^{20} = +110.1^\circ$ zeigte. Jetzt wurde das Chinidinsalz noch zweimal aus der 7-fachen Gewichtsmenge Methylalkohol umkrystallisiert. Dabei stieg die Drehung der Formylverbindung auf $+114.4^\circ$ beziehungsweise $+115.2^\circ$. Bei diesem zweimaligen Umlösen ging etwa $\frac{1}{3}$ des Chinidinsalzes verloren. Weiteres Umkrystallisieren hat wenig Zweck mehr.

Zur Gewinnung der freien Formylverbindung wurden 40 g Chinidinsalz in etwa 200 ccm Äthylalkohol warm gelöst, abgekühlt, 80 ccm wäßrige *n*. Natronlauge zugegeben und der Alkohol unter vermindertem Druck bei etwa 20° abgedampft. Die etwa 40 ccm betragende Lösung wurde von dem ausgeschiedenen Chinidin abfiltriert und mit 19 ccm 5-*n*. Salzsäure angesäuert. Die Formylverbindung krystallisierte bald und wurde nach 1-stündigem Stehen bei 0° abgesaugt. Die Ausbeute betrug 13.3 g oder 53 % der Theorie.

Zur Reinigung wurde aus der dreifachen Menge siedendem Wasser umkrystallisiert, wobei nach guter Kühlung 90 % ausfielen. Dieses Präparat diente nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure für Analyse und optische Bestimmung.

0.2060 g Sbst.: 0.4685 g CO_2 , 0.1077 g H_2O . — 0.1746 g Sbst.: 10.6 ccm N über 33-prozentiger Kalilauge (12°, 768 mm).

$C_{10}H_{11}O_3N$ (193.1). Ber. C 62.14, H 5.74, N 7.25.

Gef. » 62.03, » 5.85, » 7.29.

Die Substanz erweicht bei 138° (korr.) und schmilzt bei 142—143° (korr.). Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich wie beim Racem-

körper; in Wasser ist sie etwas schwerer löslich. Beim Erkalten der gesättigten, wäßrigen Lösung fällt sie in kugeligen Krystallaggregaten, die aus dicht verwachsenen, mikroskopisch kleinen, kurzen Nadeln bestehen.

0.1667 g Sbst., gelöst in Alkohol. Gesamtgewicht der Lösung 1.6677 g. $d_4^{20} = 0.824$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht $9.49^\circ (\pm 0.02^\circ)$ nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = +115.2^\circ (\pm 0.2^\circ) \text{ (in Alkohol).}$$

Dies ist aber noch nicht der Endwert; denn nach 5-maligem Umkrystallisieren des Chinidinsalzes aus Äthylalkohol war die Drehung der Formylverbindung auf 116.4° gestiegen.

0.1217 g Sbst., gelöst in absolutem Alkohol. Gesamtgewicht der Lösung 1.2118 g. $d_4^{20} = 0.824$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht $9.63^\circ (\pm 0.02^\circ)$ nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = +116.4^\circ (\pm 0.2^\circ) \text{ (in Alkohol).}$$

Formyl-*l*- β -amino- β -phenyl-propionsäure.

Aus der bei der Spaltung erhaltenen Mutterlauge des krystallisierten Chinidinsalzes wurde die rohe *l*-Verbindung in der gleichen Weise isoliert, wie es bei der *d*-Verbindung beschrieben ist. Die so gewonnenen 27 g Formylverbindung wurden mit 52 g Chinin in 400 ccm eines Gemisches von 4 Teilen Wasser und 1 Teil Äthylalkohol warm gelöst. Das in feinen Nadeln krystallisierende Salz wurde nach 15-stündigem Stehen bei 0° abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen. Nach nochmaligem Umkrystallisieren des Salzes aus demselben Lösungsmittel betrug die spezifische Drehung der freien Formylverbindung -112.4° und stieg dann beim weiteren zweimaligen Umkrystallisieren des Salzes auf -113.8° und beim nochmaligen zweimaligen Umkrystallisieren schließlich auf -114.4° .

Zur Analyse war die Formylverbindung zweimal aus Wasser umkrystallisiert.

0.2345 g Sbst.: 0.5337 g CO_2 , 0.1224 g H_2O . — 0.2449 g Sbst.: 16.1 ccm N über 33-proz. KOH (24° , 754 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ (193.1). Ber. C 62.14, H 5.74, N 7.25.

Gef. » 62.07, » 5.84, » 7.36.

Schmelzpunkt, Löslichkeitsverhältnisse und Krystallform waren dieselben wie bei dem Antipoden. Zur optischen Bestimmung diente die einmal aus Wasser umkrystallisierte Substanz.

0.1510 g Sbst., gelöst in absolutem Alkohol. Gesamtgewicht der Lösung 1.5144 g. $d_4^{20} = 0.824$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht $9.40^\circ (\pm 0.02^\circ)$ nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -114.4^\circ (\pm 0.2^\circ).$$

d-β-Amino-β-phenyl-propionsäure.

Zur Hydrolyse wurde die Formylverbindung von $[\alpha]_D^{20} = +115.2^\circ$ mit der 10-fachen Menge 10-prozentiger Salzsäure 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht, dann die Lösung unter stark vermindertem Druck zur Trockne verdampft, das zurückbleibende Hydrochlorid¹⁾ in wenig warmem Wasser gelöst und die Flüssigkeit in einer Schale über Natronkalk im Vakuumexsiccator völlig verdunstet. Durch Lösen in der 5-fachen Menge kaltem, trockenem Methylalkohol und Fällen mit trockenem Äther erhält man das neutrale Hydrochlorid als farblose Nadeln in einer Ausbeute von etwa 90% der Theorie. Seine Lösung in wenig Wasser wurde mit der berechneten Menge *n*-Natronlauge versetzt und auf dem Wasserbade in der Platinschale stark eingeeengt. Schon in der Wärme begann die Krystallisation der Aminosäure. Nach 15-stündigem Stehen bei 0° wurde abgesaugt und mit Eiswasser gewaschen. 1 g Formylverbindung gab 0.70 g Aminosäure oder 82% der Theorie.

Zur völligen Reinigung wurde sie in der 40-fachen Menge siedendem Wasser gelöst. Sie krystallisiert daraus langsam in gut ausgebildeten, ziemlich dicken Tafeln, die vom Racemkörper leicht zu unterscheiden sind. Hr. Dr. R. Nacken, Assistent am mineral.-petrogr. Institut der Universität Berlin, hatte die Güte, sie zu untersuchen und mit dem später beschriebenen optischen Antipoden zu vergleichen. Er machte uns darüber folgende Mitteilung:

»Die Krystalle sind optisch zweiachsig, spaltbar, pyroelektrisch, wahrscheinlich triklin-hemiedrisch, wahrscheinlich gewendete Formen. Die Krystalle ließen genaue Messungen nicht zu, da sie infolge zu schnellen Wachsens unvollständig ausgebildet waren.«

Nach 15-stündigem Stehen bei 0° waren 63% auskrystallisiert. Eine zweite Krystallisation von 28% wurde nach dem Einengen unter vermindertem Druck erhalten.

Für die Analyse war im Vakuumexsiccator getrocknet.

0.1833 g Sbst.: 0.4383 g CO₂, 0.1110 g H₂O. — 0.1571 g Sbst.: 11.0 ccm N über 33-proz. KOH (12°, 772 mm).

C₉H₁₁O₂N (165.1). Ber. C 65.41, H 6.71, N 8.49.

Gef. » 65.21, » 6.77, » 8.45.

Die Substanz schmilzt beim raschen Erhitzen im Capillarrohr gegen 234—235° (korr.) unter Zersetzung, während eine gleichzeitig untersuchte Probe des Racemkörpers den Zersetzungs- und Schmelzpunkt 229° (korr.) zeigte. Sie ist in kaltem Wasser ziemlich schwer

¹⁾ Vergl. hierzu die Beobachtungen von Posner über die beiden Hydrochloride des Racemkörpers. Diese Berichte **38**, 2321 [1905].

und in warmem Alkohol auch ein wenig löslich; sie wird deshalb nur aus der konzentrierten, wäßrigen Lösung durch Alkohol abgetrennt.

Das Drehungsvermögen in wäßriger oder salzsaurer Lösung ist ziemlich gering und der Sinn der Drehung verschieden.

0.0637 g Sbst., gelöst in Wasser. Gesamtgewicht der Lösung 5.8598 g. $d_4^{20} = 1.002$. Drehung im 2-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 0.15° ($\pm 0.02^\circ$) nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = + 6.9^\circ (\pm 1^\circ).$$

Wegen der großen Verdünnung, die durch die geringe Löslichkeit bedingt war, ist der Wert recht ungenau.

Die salzsaure Lösung ist linksdrehend.

0.1159 g Sbst., gelöst in *n*.-Salzsäure. Gesamtgewicht der Lösung 1.2276 g. $d_4^{20} = 1.019$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 0.13° ($\pm 0.02^\circ$) nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = - 1.3^\circ (\pm 0.2^\circ) \text{ (in salzsaurer Lösung).}$$

Zur optischen Prüfung eignet sich besser die nach links drehende Lösung in *n*.-Natronlauge. Für die folgenden Bestimmungen dienten 2 Präparate verschiedener Darstellung, die einmal aus der 40-fachen Menge Wasser umkrystallisiert waren.

0.1278 g Sbst., gelöst in *n*.-Natronlauge. Gesamtgewicht der Lösung 1.3719 g. $d_4^{20} = 1.056$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 0.89° ($\pm 0.02^\circ$) nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = - 9.1^\circ (\pm 0.2^\circ) \text{ (in } n\text{-Natronlauge).}$$

0.1481 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 1.4875 g. $d_4^{26} = 1.053$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 26° und Natriumlicht 0.92° ($\pm 0.02^\circ$) nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{26} = - 8.8^\circ (\pm 0.2^\circ).$$

Um die optische Reinheit der Aminosäure zu prüfen, haben wir eine Probe des ersten Präparats ($[\alpha]_D^{20} = -9.1^\circ$) durch Erhitzen mit Ameisensäure in die Formylverbindung zurückverwandelt und diese mikropolarimetrisch untersucht.

0.0210 g Sbst., gelöst in absolutem Alkohol. Gesamtgewicht der Lösung 0.2032 g. $d_4^{20} = 0.824$. Drehung im $\frac{1}{2}$ -dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 4.83° ($\pm 0.02^\circ$) nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = + 113.4^\circ (\pm 0.4^\circ).$$

Die Drehung war also fast die gleiche wie die des Ausgangsmaterials ($[\alpha]_D^{20} = + 115.2^\circ$).

l-β-Amino-β-phenyl-propionsäure.

Die Darstellung aus der Formylverbindung von $[\alpha]_D^{20} = -114.4^\circ$ war die gleiche wie bei dem Antipoden. Zur Analyse und optischen Untersuchung diente ein einmal aus der 40-fachen Menge Wasser umkrystallisiertes Präparat.

0.1735 g Sbst.: 0.4156 g CO₂, 0.1018 g H₂O. — 0.1706 g Sbst.: 12.9 ccm N (25°, 761 mm).

C₉H₁₁O₂N (165.1). Ber. C 65.41, H 6.71, N 8.49.

Gef. » 65.33, » 6.56, » 8.50.

Die Substanz wurde ebenfalls in großen Krystallen erhalten. Sie zeigte in Bezug auf Schmelzpunkt und Löslichkeit keinen Unterschied von dem Antipoden. Für die optische Untersuchung dienten auch hier die Lösungen in Wasser, *n*.-Salzsäure und *n*.-Natronlauge. Die Unterschiede von den bei der *d*-Verbindung gefundenen Werten liegen innerhalb der Beobachtungsfehler.

0.0634 g Sbst., gelöst in Wasser. Gesamtgewicht der Lösung 6.3412 g. $d_4^{25} = 1.002$. Drehung im 2-dm-Rohr bei 25° und Natriumlicht 0.15° ($\pm 0.02^\circ$) nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{25} = -7.5^\circ (\pm 1^\circ).$$

0.1501 g Sbst., gelöst in *n*.-Salzsäure. Gesamtgewicht der Lösung 1.4869 g. $d_4^{25} = 1.019$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 25° und Natriumlicht 0.13° ($\pm 0.09^\circ$) nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{25} = +1.3^\circ (\pm 0.2^\circ).$$

0.1274 g Sbst., gelöst in *n*.-Natronlauge. Gesamtgewicht der Lösung 1.2506 g. $d_4^{24} = 1.053$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 24° und Natriumlicht 0.96° ($\pm 0.02^\circ$) nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{24} = +8.9^\circ (\pm 0.2^\circ).$$

Beim nochmaligen Umkrystallisieren blieb der Wert der letzten Drehung unverändert.

Die wäßrige Lösung der Aminosäure löst beim Kochen gefälltes Kupferoxyd mit blauer Farbe. Da aber der Vorgang schwer zu Ende geht, so stellt man das Kupfersalz besser in der von Posner¹⁾ für den Racemkörper angegebenen Weise dar durch Zusatz der berechneten Menge Kupferacetatlösung zur heißen wäßrigen Lösung der Aminosäure. Es scheidet sich wegen seiner geringen Löslichkeit bald in tafel- oder spießförmigen Krystallen ab, und die Mutterlauge gibt beim Einengen auf dem Wasserbad eine zweite erhebliche Krystallisation, so daß die Ausbeute fast quantitativ ist.

¹⁾ Diese Berichte 38, 2322 [1905].

d- und *l*- β -Amino- β -phenyl-propionsäureäthylester.

Für ihre Darstellung verwendet man am bequemsten direkt die Formylverbindungen. 4.7 g, entsprechend 4.0 g Aminosäure, werden mit 50 ccm 10-prozentiger Salzsäure 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht; dann wird die Lösung unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft und der krystallinische Rückstand in der bekannten Weise mit der 5-fachen Menge Alkohol und gasförmiger Salzsäure verestert. Die Esterhydrochloride sind in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich und krystallisieren zuweilen in der Kälte in Nadeln. Es ist aber ratsam, die alkoholische Lösung unter geringem Druck zu verdampfen, den Rückstand in Wasser zu lösen, in der Kälte mit Alkali zu übersättigen, die ölig ausgeschiedenen Ester auszuäthern und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat unter vermindertem Druck zu destillieren. Die Ausbeute an destilliertem Ester betrug bei dem einen Versuch 3.4 g oder 72% der Theorie. Die Ester sieden unter 13 mm Druck bei ungefähr 155° (korr.).

Zur Analyse und optischen Untersuchung wurde nochmals fraktioniert. Analysiert ist nur der *l*-Aminosäureester.

0.1416 g Subst.: 0.3553 g CO₂, 0.0998 g H₂O. — 0.1727 g Subst.: 10.4 ccm N über 33-prozentiger Kalilauge (13.5°, 757 mm).

C₁₁H₁₅O₂N (193.1). Ber. C 68.36, H 7.83, N 7.26.

Gef. » 68.43, » 7.88, » 7.08.

Der Ester ist ein dickflüssiges Öl von nur schwachem Geruch. $d_4^{24} = 1.063$.

Der *d*- β -Amino- β -phenylpropionsäureester ist rechtsdrehend. Für die optische Untersuchung diente ein aus der Formylverbindung von $[\alpha]_D^{20} = +115.2^\circ$ dargestelltes Präparat.

Drehung im 1-dm-Rohr bei 24° und Natriumlicht 14.60° ($\pm 0.02^\circ$) nach rechts. $d_4^{24} = 1.063$. Mithin

$$[\alpha]_D^{24} = +13.74^\circ (\pm 0.02^\circ).$$

Diese Zahl ist nur als ein Minimalwert anzusehen, da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, daß bei der Darstellung eine teilweise Racemisierung stattfindet.

Der *l*-Aminosäureester war aus teilweise racemischer Formylverbindung von $[\alpha]_D^{20} = -70.3^\circ$ dargestellt und hatte infolgedessen ein entsprechend kleineres Drehungsvermögen.

Drehung im $\frac{1}{2}$ -dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 4.3° ($\pm 0.02^\circ$) nach links. $d_4^{20} = 1.063$. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -8.09^\circ (\pm 0.04^\circ).$$

Umwandlung von *d*- β -Amino- β -phenyl-propionsäure in
l- β -Oxy- β -phenyl-propionsäure.

0.8 g *d*-Aminosäure von $[\alpha]_D = -8.8^\circ$ (in *n*-Natronlauge) wurde in 6.7 ccm *n*-Schwefelsäure (1.3 Mol.) gelöst, auf 0° abgekühlt und mit einer Lösung von 0.45 g Natriumnitrit (1.3 Mol.) in wenig Wasser im Laufe von 2 Stunden allmählich unter dauernder Kühlung mit Eis versetzt. Bald begann eine deutliche Stickstoff-Entwicklung, und es fiel ein grünliches Öl aus. Nachdem die Flüssigkeit noch 1 Stunde bei 0° und dann 1 Stunde bei Zimmertemperatur gestanden hatte, wurde sie mit 0.5 ccm 5-*n*. Schwefelsäure versetzt und nach $\frac{1}{2}$ Stunde ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde der ölige Rückstand mit *n*-Natriumcarbonatlösung unter Schütteln solange versetzt, bis die Reaktion alkalisch blieb. Das ungelöste Öl, das im Geruch an Styrol erinnerte, wurde ausgeäthert. Beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit fiel ebenfalls ein dunkelgelbes Öl (0.12 g) aus, und das durch Tierkohle geklärte Filtrat enthielt nun die Oxysäure in ziemlich reinem Zustand. Sie wurde ausgeäthert und erstarrte nach Verjagen des Äthers beim Reiben bald zu einer fast farblosen Krystallmasse. Ausbeute nach dem Trocknen über Schwefelsäure 0.37 g. Durch Umkrystallisieren aus 8 ccm heißem Benzol wurden daraus nach 15-stündigem Stehen in Eis 0.32 g wiedergewonnen. Die Ausbeute an reiner Oxysäure betrug also nur 40% der Theorie. Über die Natur der beiden Nebenprodukte können wir nichts bestimmtes sagen.

Zur Analyse wurde bei 76° und etwa 15 mm Druck über Paraffin getrocknet.

0.1592 g Sbst.: 0.3784 g CO_2 , 0.0870 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$ (166.1). Ber. C 65.02, H 6.07.

Gef. » 64.81, » 6.11.

0.1292 g Sbst. Gesamtgewicht der alkoholischen Lösung 1.2756 g. $d_4^{27} = 0.829$. Drehung im 1 dm-Rohr bei 27° und Natriumlicht $0.27^\circ (\pm 0.02^\circ)$ nach links. Mithin

$[\alpha]_D^{27} = -3.2^\circ (\pm 0.2^\circ)$ (in Alkohol).

Bei der Wiederholung des gleichen Versuchs, wobei jedoch statt *n*-Schwefelsäure *n*-Salzsäure angewandt wurde, war das Resultat das gleiche, denn das Drehungsvermögen der ebenfalls aus Benzol krystallisierten Oxysäure betrug hier $[\alpha]_D^{27} = -3.1^\circ (\pm 0.2^\circ)$. Beim Umkrystallisieren aus Wasser stieg das Drehungsvermögen auf $[\alpha]_D^{25} = -3.3^\circ (\pm 0.2^\circ)$.

Da Mc Kenzie und Humphries (l. c.) für die reine Säure $[\alpha]_D^{20} = -18.9^\circ$ fanden, so enthielt unser Präparat nur 18% der aktiven Substanz. Dementsprechend war auch der Schmelzpunkt un-

genau. Es sinterte bei 93° und schmolz von $96\text{--}98^{\circ}$, während als Schmelzpunkte der reinen aktiven Säure und des Racemkörpers $115\text{--}116^{\circ}$ bzw. 93° angegeben sind.

Umwandlung von *l*- β -Amino- β -phenyl-propionsäure in
d- β -Oxy- β -phenyl-propionsäure.

0.8 g *l*-Aminosäure von $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +8.9^{\circ}$ (in *n*-Natronlauge) wurde ebenso wie bei dem Antipoden mit Schwefelsäure und Natriumnitrit behandelt, sofort von dem abgeschiedenen Öl abfiltriert und die wäßrige Lösung nach dem Klären mit Tierkohle ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Äthers blieben 0.35 g Oxysäure, die aus Benzol umkrystallisiert wurde.

0.1351 g Subst.: 0.3224 g CO₂, 0.0743 g H₂O.

C₉H₁₀O₃ (166.1). Ber. C 65.02, H 6.07.

Gef. » 65.08, » 6.15.

0.1062 g Subst., gelöst in absolutem Alkohol. Gesamtgewicht der Lösung 1.0650 g. $d_4^{25} = 0.829$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 25° und Natriumlicht 0.22° ($\pm 0.02^{\circ}$) nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +2.7^{\circ} (\pm 0.2^{\circ}).$$

Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Benzol fanden wir

$$[\alpha]_{\text{D}}^{26} = +3.2^{\circ} (\pm 0.4^{\circ}).$$

Das Präparat sinterte bei 93° und schmolz von $94\text{--}95^{\circ}$.

Verwandlung von *d*- β -Amino- β -phenyl-propionsäure-äthylester in *l*- β -Oxy- β -phenyl-propionsäure.

2.5 g *d*-Aminosäureester von $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = +14.60^{\circ}$ wurden in 15.5 ccm (1.2 Mol.) *n*-Schwefelsäure gelöst, auf -10° abgekühlt und im Laufe von 2 Stunden tropfenweise mit einer konzentrierten, wäßrigen Lösung von 1.1 g Natriumnitrit (1.2 Mol.) versetzt. Während der Operation wurde die Temperatur dauernd auf -10° bis -5° gehalten. Es setzte bald eine ziemlich lebhaftere Stickstoff-Entwicklung ein. Zum Schluß wurde noch 1 Stunde bei 0° und dann 1 Stunde bei Zimmertemperatur aufbewahrt, das abgeschiedene Öl ausgeäthert, die Lösung über Natriumsulfat getrocknet und nach dem Verdampfen des Äthers bei etwa 0.3 mm Druck destilliert. Gegen $111\text{--}114^{\circ}$ gingen 1.92 g über, während ein braun gefärbter Rückstand blieb. Das Destillat war ein Gemisch von β -Oxy- β -phenylpropionsäureester und Zimtsäureester, die sich durch Fraktionieren nicht von einander trennen ließen. Deshalb wurde mit 20 ccm *n*-Natronlauge (etwa 2 Mol.) durch 4-stündiges Schütteln bei Zimmertemperatur verseift, die fast klare Lösung nach dem Filtrieren mit 5 ccm 5-*n*. Schwefelsäure angesäuert und nach

$\frac{1}{3}$ -stündigem Stehen bei 0° die auskrystallisierte Zimtsäure (0.18 g, Schmp. 133°) abfiltriert. Das Filtrat wurde ausgeäthert und hinterließ beim Eindampfen 1.45 g farblose Oxysäure, die beim Reiben bald krystallisierte. Durch Umkrystallisieren aus der 20-fachen Menge Benzol wurde das Rohprodukt von einem noch anhaftenden, in warmem Wasser schwer löslichen Öl befreit und so 1.36 g oder 63 % der Theorie reine Oxysäure erhalten.

Zur Analyse wurden 1.22 g nochmals aus der 30-fachen Menge Benzol umkrystallisiert und 1.18 g zurück erhalten.

0.1715 g Subst.: 0.4073 g CO₂, 0.0960 g H₂O.

C₉H₁₀O₃ (166.1). Ber. C 65.02, H 6.07.

Gef. » 64.77, » 6.26.

0.1104 g Subst., gelöst in absolutem Alkohol. Gesamtgewicht der Lösung 1.1003 g. $d_4^{22} = 0.829$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 22° und Natriumlicht 0.30° ($\pm 0.02^\circ$) nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{22} = -3.6^\circ (\pm 0.2^\circ).$$

Das nochmals aus Benzol umkrystallisierte Präparat besaß das gleiche Drehungsvermögen:

$$[\alpha]_D^{22} = -3.5^\circ (\pm 0.2^\circ).$$

Eine Steigerung der Drehung konnte aber durch langsames Auskrystallisieren aus der 15-fachen Menge Wasser erzielt werden, wobei die Hauptmenge in der Mutterlauge blieb.

0.1214 g Subst., gelöst in absolutem Alkohol. Gesamtgewicht 1.2107 g. $d_4^{27} = 0.829$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 27° und Natriumlicht 0.53° ($\pm 0.02^\circ$) nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{27} = -6.4^\circ (\pm 0.2^\circ).$$

Aus *l*- β -Amino- β -phenylpropionsäureäthylester, der zum Teil racemisch war und $[\alpha]_D^{20} = -8.09^\circ$ hatte, wurde in der gleichen Weise *d*- β -Oxy- β -phenylpropionsäure dargestellt und optisch untersucht.

0.0783 g Subst., gelöst in absolutem Alkohol. Gesamtgewicht der Lösung 1.5515 g. $d_4^{20} = 0.812$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 0.11° ($\pm 0.02^\circ$) nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = +2.7^\circ (\pm 0.2^\circ).$$