

95. Friedrich Nerdel und Hans Rachel¹⁾: Die Synthese von Mandelsäure-Analogen, II. Mitteil.²⁾: Über Styrylglykolsäuren

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg]

(Eingegangen am 4. November 1955)

Es wird über die Darstellung und optische Spaltung von Styrylglykolsäure und [3-Nitro-styryl]-glykolsäure berichtet. Die Rotationsdispersionen der Säuren und ihrer Derivate werden mitgeteilt. Der konfigurative Zusammenhang dieser Säuren mit der α -Hydroxy- γ -phenyl-buttersäure wird ermittelt und deren absolute Konfiguration wahrscheinlich gemacht.

In der I. Mitteil.²⁾ hatten wir über Versuche zur Darstellung der α -Furylglykolsäure und der α -Chinolyl-glykolsäure berichtet. Wir hatten uns vor allem der benzoylierenden Cyanhydrinsynthese³⁾ bedient, weil die freien Cyanhydrine gegen Säure und Alkalien zu empfindlich waren. In der Folge gelang es uns aber nicht, diese Methode auf die Darstellung von substituierten Styrylglykolsäuren zu übertragen, wir konnten aber, zunächst zwar in mäßiger Ausbeute, das Cyanhydrin des Zimtaldehyds und des 3-Nitro-zimtaldehyds fassen. Weiterhin konnten wir die Atrolactinsäure recht gut über ihr Cyanhydrin erhalten, nicht aber die 3-Nitro-atrolactinsäure. Es tauchte also die Frage auf, wo die Grenzen der Cyanhydrinsynthese liegen, und wodurch sie bedingt sind. Da Cyanid-Ionen verschiedene Kondensationsreaktionen von Carbonylverbindungen katalysieren, können Kondensationsreaktionen der Cyanhydrinsynthese den Rang ablaufen, was aber meist durch geeignete Reaktionsbedingungen zu umgehen ist. Den Rückzerfall der Cyanhydrine unterdrückt oft die schon erwähnte acylierende Cyanhydrinsynthese. Ist auch die Weiterverarbeitung der acylierten Cyanhydrine nicht immer ganz einfach, so konnten wir in der I. Mitteil. doch Wege dafür finden. Die acylierende Cyanhydrinsynthese bietet aber noch einen weiteren Vorteil: bei schlechtliegenden Cyanhydrin-Gleichgewichten kann eine vollständige Umsetzung erreicht werden. Weil beim Zimtaldehyd und den Nitro-zimtaldehyden die acylierende Synthese versagte, haben wir bei den Zimtaldehyden und einer Reihe substituierter Acetophenone⁴⁾ zunächst die Gleichgewichtskonstanten nach der Methode von V. Prelog⁵⁾ bestimmt. In allen untersuchten Fällen lag das Gleichgewicht weit auf der Seite des Cyanhydrins. Weitere Versuche zeigten nun, daß nicht die Lage des Gleichgewichts, sondern die Geschwindigkeit seiner Einstellung das Entscheidende ist. Bei tieferer Temperatur bildet sich das Cyanhydrin gar nicht, und bei höherer Temperatur läuft die Verseifung des Benzoylchlorids schneller als die Cyanhydrinbildung, so daß nur Benzoesäure und Cyanhydrin entstehen.

¹⁾ H. Rachel, Dissertat., Techn. Universität Berlin-Charlottenburg, 1954.

²⁾ I. Mitteil.: F. Nerdel, W. Kleeberg u. G. Schönwald, Chem. Ber. 87, 276 [1954].

³⁾ J. Aloy u. C. Rabaut, Bull. Soc. chim. France [4] 13, 459 [1913].

⁴⁾ Diese Messungen wurden von G. Schwarz ausgeführt.

⁵⁾ V. Prelog u. M. Kobelt, Helv. chim. Acta 32, 1187 [1949].

Daß die Bildung des Benzoyloxynitrils grundsätzlich möglich ist, zeigten wir durch seine Darstellung aus dem fertigen Cyanhydrin.

Die experimentell gefundenen Gleichgewichtskonstanten bei den substituierten Acetophenonen laufen parallel zu den Ergebnissen von Lapworth⁶⁾ an substituierten Benzaldehyden und bestätigen die allgemeine Vorstellung über die Wirkung polarer Gruppen am Benzolkern. Bei Zimtaldehyd liegt der Einfluß der 3-Nitrogruppe in der gleichen Richtung wie beim Acetophenon, ist aber durch den größeren Abstand deutlich abgeschwächt. Als weitere Schwierigkeit trat bei der Cyanhydrinbildung des Zimtaldehyds und in immer steigendem Maße bei 3- und 4-Nitro-zimtaldehyd eine Harzbildung in Erscheinung; beim 4-Nitro-zimtaldehyd mißlang deshalb die Reindarstellung des Cyanhydrins und der Hydroxysäure völlig.

Die Styrylglykolsäure haben wir nach R. Fittig und M. Ginsberg⁷⁾ über das Cyanhydrin dargestellt, dabei aber gefunden, daß die Verseifung günstiger verläuft, wenn man das Hydroxynitril zuerst nach J. Bougault⁸⁾ in das Säureamid überführt und dieses dann mit Oxalsäure zur freien Säure verseift.

Die Spaltung in die Antipoden haben wir mit *d*-Bornylamin durchgeführt: hierbei gelang es uns, die reine *D*- und *L*-Styrylglykolsäure zu isolieren. Katalytische Hydrierung führte die (+)-Styrylglykolsäure in die (+)- α -Hydroxy- γ -phenyl-buttersäure über, die im Drehwert und in der Rotationsdispersion mit der von D. Biquard⁹⁾ bereits dargestellten Säure übereinstimmte.

Durch Addition von Brom geht die (+)-Styryl-glykolsäure in die (-)- α -Hydroxy- β , γ -dibrom- γ -phenyl-buttersäure über.

Auf analogem Wege stellten wir die [3-Nitro-styryl]-glykolsäure dar, die wir ebenfalls über das Bornylaminsalz trennten. Hier gelang nur die Isolierung der (+)-Säure. Durch katalytische Hydrierung erhielten wir hieraus die (+)- α -Hydroxy- γ -[3-amino-phenyl]-buttersäure, die wir durch Diazotierung und Verkochung der Aminogruppe in die (+)- α -Hydroxy- γ -phenyl-buttersäure überführten, die wiederum den gleichen Drehwert wie die Biquardsche Säure⁹⁾ zeigte, wodurch die Konfigurationszusammengehörigkeit unserer Säuren und die Vollständigkeit der optischen Spaltungen bewiesen ist.

Zur Festlegung der absoluten Konfiguration haben wir bei der α -Hydroxy- γ -phenyl-buttersäure die Drehungen des Methylesters, des Säureamids und des Ions mit denen der Milchsäure, deren absolute Konfiguration bekannt ist, verglichen. Ein solcher Vergleich erscheint zulässig, da der γ -ständige Phenylkern infolge der verhältnismäßig großen Entfernung nur noch einen geringen Einfluß auf das Asymmetriezentrum ausüben wird. Der Methylester war ebenfalls von Biquard⁹⁾ dargestellt worden; die von uns gefundene Drehung stimmte mit seinen Angaben überein. Die Meßergebnisse sind in Tafel I dargestellt.

Bei den Übergängen Säure \rightarrow Amid, Säure \rightarrow Ion, Methylester \rightarrow Ion findet eine gleichsinnige Verschiebung statt, so daß man auf Grund des Verschiebungssatzes von K. Freudenberg und W. Kuhn¹⁰⁾ für beide Verbindungen

⁶⁾ A. Lapworth u. R. Manske, J. chem. Soc. [London] 1928, 2533.

⁷⁾ Liebigs Ann. Chem. 299, 11 [1898]. ⁸⁾ J. Pharmac. Chim. [7] 6 [1912] u. 7, 295 [1913].

⁹⁾ Ann. Chimie 20, 153 [1933]. ¹⁰⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 703 [1931].

Tafel 1. Vergleich der Drehwerte von (+)- α -Hydroxy- γ -phenyl-buttersäure und Derivaten mit denen von L(+)-Milchsäure und Derivaten

	Säure		Amid
L(+)-Milchsäure	+ 3.8° ¹⁾	→	-22.2° ¹⁾
(+)- α -Hydroxy- γ -phenyl-buttersäure ..	+10.0° ²⁾	→	-37.0° ³⁾
L(+)-Milchsäure	- 8.6° ⁴⁾	→	Ion -10.0° ⁵⁾
(+)- α -Hydroxy- γ -phenyl-buttersäure ...	+12.0° ²⁾	→	- 4.6° ¹⁾

Die Pfeile bedeuten jeweils eine Linksverschiebung.

1) in Wasser

2) in Alkohol

3) in Methanol

4) in Substanz

5) Zn-Salz in Wasser

6) Na-Salz in Wasser

die gleiche, also für die (+)- α -Hydroxy- γ -phenyl-buttersäure die L-Konfiguration annehmen kann. Dem widerspricht lediglich der Übergang Säure-Methylester, wo die, wenn auch relativ kleinen, Drehwertsänderungen gegenläufig sind. Dieser Übergang läßt aber nach Freudenberg und Kuhn¹⁰⁾ am ehesten Ausnahmen zu, so daß mit großer Wahrscheinlichkeit die Konfigurationszuordnung richtig ist. Eine Diskussion der Meßergebnisse wird später erfolgen.

Auf der Suche nach weiteren Wegen zur Darstellung von α -Hydroxysäure haben wir die katalytische Hydrierung von β -Phenylglycidsäure-ester¹¹⁾, der, wie auch viele andere Glycidsäureester, nach den Darzensschen Verfahren¹²⁾ leicht zugänglich ist, untersucht. Mit Raney-Nickel erhielten wir bei Zimmertemperatur fast ausschließlich die α -Hydroxysäure, also β -Phenylmilchsäure.

Der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin danken wir für die Überlassung von Mitteln.

Beschreibung der Versuche

DL-Styryl glykolsäure: Zu einer Suspension von 49 g Natriumcyanid in einer Lösung von 80 ccm Zimtaldehyd in 250 ccm Äther ließ man im Eisbad unter Rühren 54 ccm konz. Salzsäure zutropfen, rührte noch etwa 1 Stde. im Eisbad, beließ eine weitere Stde. bei Zimmertemperatur, filtrierte und schüttelte das Filtrat mit konz. Natriumhydrogensulfidlösung gut durch. Nach Abdunsten des Äthers i. Vak. hinterblieb ein gelbliches, nach Zimtaldehyd riechendes Nitril, das roh weiterverarbeitet werden konnte. Aus Schwefelkohlenstoff Schmp. 74–75°, Ausb. 65–70%. Die Umkristallisation ist verlustreich, auch haftet dem gereinigten Nitril stets noch etwas Zimtaldehyd-Geruch an.

$C_{10}H_9ON$ (159.2) Ber. C 75.45 H 5.70 Gef. C 75.11 H 5.42

Einer Lösung von 90 g rohem Nitril in 200 ccm Äther wurde unter guter Kühlung und Rühren langsam ein gekühltes Gemisch aus 250 ccm Salzsäure (d 1.17) und 40 ccm Schwefelsäure (d 1.84) zugetropft. Die Temperatur durfte +10° nicht übersteigen. Die Mischung färbte sich alsbald dunkelrot bis schwarzbraun. Nach etwa 1/2 Stde. wurde auf 15° erwärmt. Die ganze Mischung erstarrte bald zu einem zähen Brei, der nach einigen Stunden mit dem 3–4fachen Vol. Eiswasser versetzt und abfiltriert wurde. Das rohe, rötlich bis bräunliche Styryl glykolsäure-amid wurde mehrfach aus siedendem Wasser umkristallisiert. Schmp. 141°. Die Ausbeuten sind wechselnd, maximal 85%.

$C_{10}H_{11}O_2N$ (177.2) Ber. C 67.78 H 6.26 Gef. C 67.75 H 6.39

¹¹⁾ Diese Versuche wurden von H. Croon durchgeführt.

¹²⁾ G. Darzens, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 139, 1214 [1904].

10 g Styrylglykolsäure-amid und 15 g krist. Oxalsäure wurden in 200 ccm heißem Wasser gelöst, 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, heiß filtriert und langsam gekühlt, wobei die Säure in Nadelbüscheln auskristallisierte.

Zur Reinigung wurde sie aus der filtrierten Kaliumhydrogencarbonatlösung mit verd. Salzsäure wieder ausgefällt und 2mal aus heißem Wasser umkristallisiert. Schmp. 137°. Ausb. bis zu 80%.

Spaltung der Styrylglykolsäure in die optische Antipoden: Die Lösungen von 30 g (+)-Bornylamin in 200 ccm Äther und 30 g Säure in 200 ccm Methanol wurden vereinigt und langsam i. Vak. eingedampft; hierbei schied sich das Salz in gut ausgebildeten Kristallen ab. Nachdem etwa $\frac{2}{3}$ des Lösungsmittels verdampft waren, wurde abfiltriert und der Rest zur Trockne gedampft. Das erste Kristallisat hatte die Drehung $[\alpha]_D: +18^\circ$, das zweite $[\alpha]_D: +7^\circ$. Die Salze wurden in der Siedehitze in Isopropylalkohol gelöst und bei Zimmertemperatur der Kristallisation überlassen.

Nach 7- bis 8maliger Umkristallisation stieg der Drehwert der 1. Fraktion auf dem Endwert $[\alpha]_D: +28.0^\circ$ (in Methanol); Ausb. 20 g. Die leichter lösliche Fraktion ließ sich auch aus Wasser umkristallisieren, ihr Drehwert fiel auf den Endwert $[\alpha]_D: -6.0^\circ$ (in Methanol); Ausb. 10 g.

Die beiden Salze wurden mit Salzsäure zerlegt und die ausgeschiedene Säure gründlich mit Eiswasser gewaschen. Schmp. 139° (Zers.). Das rechtsdrehende Salz lieferte die Säure mit $[\alpha]_D: +100.0^\circ$, $[M]_D: +178.2^\circ$, das linksdrehende mit $[\alpha]_D: -98.0^\circ$, $[M]_D: -174.7^\circ$.



(+)- α -Hydroxy- γ -phenyl-buttersäure: 2.5 g (+)-Styrylglykolsäure wurden in Methanol mit Platinoyd-Katalysator hydriert; die Hydrierung war nach etwa 5 Min. beendet. Nach dem Abdestillieren des Methanols i. Vak. schied sich die (+)- α -Hydroxy- γ -phenyl-buttersäure quantitativ aus. Schmp. 114–115°, $[\alpha]_D^{25}: +10.4^\circ$ (in Äthanol).

(+)- α -Hydroxy- γ -phenyl-buttersäure-methylester: 4.5 g (+)- α -Hydroxy- γ -phenyl-buttersäure wurden in 135 ccm absol. Methanol mit 5 ccm konz. Schwefelsäure 16 Stdn. gekocht. Ausb. 4 g Ester. Sdp.₁₆ 155–157°, $[\alpha]_D^{25}: +23.0^\circ$ (in Benzol).

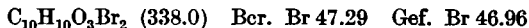
(-)- α -Hydroxy- γ -phenyl-buttersäure-amid: Bei 6stdg. Schütteln von 3 g (+)- α -Hydroxy- γ -phenyl-buttersäure-methylester mit 50 ccm stark übersättigtem gekühltem wäßr. Ammoniak in einer Druckflasche entstand eine homogene, milchig trübe Lösung. Beim Öffnen der unter starkem Druck stehenden Flasche erstarrte der gesamte Flascheninhalt schlagartig zu einer Kristallmasse, die abgesaugt und mehrmals aus heißem Wasser umkristallisiert wurde. Farblose Nadeln, Schmp. 124°; $[\alpha]_D^{25}: -37^\circ$ (in Methanol).



Das DL- α -Hydroxy- γ -phenyl-buttersäure-amid wurde analog dargestellt, Schmp. 130°.



(-)- α -Hydroxy- β , γ -dibrom- γ -phenyl-buttersäure: (+)-Styrylglykolsäure wurde in Chloroformlösung bromiert. Schmp. 177° (Zers.) aus Chloroform; $[\alpha]_D^{25}: -60.0^\circ$ (in Methanol).



Die Säure beginnt sich bei 171° unter Färbung zu zersetzen, und schmilzt bei 177°. Die von R. Fittig und N. Petkow¹³⁾ dargestellte racemische Säure zeigt analoges Verhalten, Schmelzbeginn 161°, Schmp. 155° (Zers.).

[3-Nitro-styryl]-glykolsäure-nitril: Eine Lösung von 36 g reinstem 3-Nitrozimtaldehyd in 300 ccm Chloroform wurde mit 42 g gepulvertem Natriumcyanid und unter Kühlung im Eisbad und lebhaftem Rühren tropfenweise mit 22 ccm 35.4-proz. Salzsäure versetzt. Dann wurde etwa $\frac{1}{2}$ Stde. im Eisbad gerührt und noch mindestens 1 Stde. bei Zimmertemperatur belassen, bis das Gemisch tief rotbraun geworden war. Die Lösung wurde in mehreren Portionen mit konz. Natriumhydrogensulfidlösung kräftig durchgeschüttelt und die ausgefallene Aldehydhydrogensulfidverbindung abfiltriert und

¹³⁾ Liebigs Ann. Chem. 299, 26 [1898].

mit reichlich Chloroform ausgewaschen. Die Chloroformlösung wurde i. Vak. bei 20° vollkommen zur Trockne eingedampft. Der zurückbleibende rotbraune, nach Blausäure riechende Sirup konnte durch Anspritzen mit wenig Äther und längerem Aufbewahren im Eisschrank zur Kristallisation gebracht werden. Das Rohprodukt wurde mit wenig eiskaltem Äther gewaschen und aus Chloroform umkristallisiert, indem es bei Zimmertemperatur gelöst und auf -15° gekühlt wurde. Schmp. 76-78°, Ausb. 70-80%.

$C_{10}H_9O_3N_2$ (204.2) Ber. C 58.82 H 3.95 Gef. C 58.17 H 4.24

O-Benzoyl-[3-nitro-styryl]-glykolsäure-nitril: Aus [3-Nitro-styryl]-glykolsäure-nitril mit Benzoylchlorid in Pyridin. Schmp. 111° (aus Methanol).

$C_{17}H_{12}O_4N_2$ (308.3) Ber. C 66.23 H 3.92 Gef. C 66.50 H 4.01

[3-Nitro-styryl]-glykolsäure: 32 g Nitril in 200 ccm Äther wurden unter guter Kühlung und Rühren mit einer Mischung von 79 ccm Salzsäure d 1.17 und 12.6 ccm Schwefelsäure d 1.84 versetzt und drei Tage bei Zimmertemperatur belassen. Alsdann wurde die schwarzbraune, stark verharzte Mischung mit 250 ccm Eiswasser und 300 ccm Äther gut durchgeschüttelt. Dabei erfolgte Ausscheidung des größten Teils der Harze, die abfiltriert werden konnten. Die wäßrige Schicht wurde 2mal nachgeäthert. Nach dem Abdampfen des Äthers i. Vak. verblieben 20 bis 22 g rohe Säure, die zur Entfernung von noch anhaftenden Harzen mit wenig eiskaltem Äther gewaschen wurden. Die Säure, in wenig Wasser bei 60° gelöst, schied sich beim Erkalten in schwach gelblichen Nadeln ab. Schmp. 130-135° (Zers.). Die Reinigung ist sehr verlustreich.

$C_{10}H_9O_3N$ (223.2) Ber. C 53.82 H 4.06 N 6.28 Gef. C 53.81 H 4.10 N 6.32

α -Hydroxy- β,γ -dibrom- γ -[3-nitro-phenyl]-buttersäure: Die äther. Lösung der Säure wurde mit einer Lösung von Brom in Chloroform versetzt. Nach der Entfärbung wurde das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand aus Chloroform umkristallisiert. Schmp. 175-176° (Zers.).

$C_{10}H_9O_3NBr_2$ (383.0) Ber. Br 41.73 Gef. Br 41.85

(+)-[3-Nitro-styryl]-glykolsäure: Zur Spaltung in die optischen Antipoden wurde die rohe Säure in möglichst wenig Methanol gelöst mit einer äther. Lösung von (+)-Bornylamin versetzt. Diese Lösung wurde auf -20° abgekühlt, wobei etwa 70% des Salzes mit einer Drehung von $[\alpha]_D^{25}$: +14.0° auskristallisierten. Die Mutterlauge mußte verworfen werden, weil sie die gesamten Verunreinigungen der Ausgangssäure enthielt. Das Salz wurde bei Zimmertemperatur in Methanol gelöst und durch Köhlen der Lösung auf -20° wieder zur Kristallisation gebracht. Es gelang so, die Drehung auf $[\alpha]_D^{25}$: +24.0° (in Methanol) zu steigern. Die Kristallisation des diastomereren Salzes gelang wegen der starken Verharzung nicht.

Das Bornylaminsalz wurde mit Salzsäure zerlegt; hierbei schied sich die Säure als schwach rosa gefärbter Kristallbrei ab, der gründlich mit Eiswasser gewaschen wurde. Schmp. 112-117° (Zers.). $[\alpha]_D^{25}$: +71.0°; $[M]_D^{25}$: +158.5°.

$C_{10}H_9O_3N$ (223.2) Ber. N 6.28 Gef. N 6.30

(+)- α -Hydroxy- γ -[3-amino-phenyl]-buttersäure: Die (+)-[3-Nitro-styryl]-glykolsäure wurde in Methanol mit Platinoxid hydriert; die Hydrierung verlief außerordentlich rasch. Das Lösungsmittel wurde unter Stickstoff i. Vak. abdestilliert. Die Säure hinterblieb als klebriger Sirup, der allmählich erstarrte. Auf eine weitere Reinigung wurde verzichtet. $[\alpha]_D^{25}$: +0.75° (in Methanol). Die Aminosäure wurde wie üblich diazotiert und nach D. Vorländer¹⁴⁾ mit Kupferwasserstoff zur (+)- α -Hydroxy- γ -phenyl-buttersäure reduziert. Schmp. 113°; $[\alpha]_D^{25}$: +10.6°.

β -Phenyl-milchsäure: 20 g β -Phenyl-glycidsäure-äthylester, dargestellt aus Benzaldehyd und Chloroessigester nach Darzens¹²⁾, wurden in 50 ccm Äthanol mit 2 g Raney-Nickel bei Zimmertemperatur und Normaldruck in etwa 8 Stdn. hydriert. Die Hauptmenge des Hydrierungsproduktes siedete bei 153° (16 Torr). Der Ester wurde mit Natriumäthylat verseift, das Natriumsalz mit Schwefelsäure zerlegt und die Säure aus

¹⁴⁾ D. Vorländer u. F. Meyer, Liebigs Ann. Chem. 320, 143 [1902].

Wasser umkristallisiert, Schmp. 96°. Durch die Überführung in die Acetoxysäure, Schmp. 72°, und in das Säureamid, Schmp. 112°, konnte das Hydrierungsprodukt als β -Phenylmilchsäure-ester identifiziert werden.

Die im folgenden aufgeführten Gleichgewichtskonstanten der Cyanhydrin-Dissoziation bei 20° wurden nach V. Prelog⁵⁾ durch Titration der überschüss. Blausäure mit Quecksilber(II)-nitrat und Diphenylcarbazon als Indikator gemessen.

1. Substituierte Acetophenone

<i>meta</i> -Stellung		<i>para</i> -Stellung	
Substituent	K	Substituent	K
NO ₂	0.43	NO ₂	0.28
Br	0.77	Br	1.2
OCH ₃	1.27	H	1.52
NHCOCH ₃	1.31	CH ₃	3
OH	1.47	NHCOCH ₃	6
H	1.52	OCH ₃	7.4
CH ₃	1.53	OH	14
NH ₂	1.73	NH ₂	18

2. Zimtaldehyd $K = 0.032$; Acetophenon $K = 1.52$

3. 3-Nitro-zimtaldehyd $K = 0.023$; 3-Nitro-acetophenon $K = 0.43$

Tafel 2. Rotationsdispersion $[M]$ der (+)-Styrylglykolsäure in verschiedenen Lösungsmitteln bei 20°

Lösgrm.	$[M]_c$	$[M]_D$	$[M]_{HgI}$	$[M]_F$	$[M]_{HgII}^{1)}$
Methanol ($c = 1$)	+139°	+178°	+215°	+304°	+415°
Äthanol ($c = 1$)	+126°	+167.5°	+201°	+288°	+388°
Dioxan ($c = 1$)	+ 92.5°	+ 121°	+151°	+221°	+301°
Aceton ($c = 1$)	+137°	+181.5°	+221°	+294°	+394°
Eisessig ($c = 1$)	+154°	+197°	+242°	+340°	+447°
Isopropyläther ($c = 0.5$)	+ 72°	+ 99°	+127°	+196°	+285°
NaOH ($c = 1$)	+102°	+131°	+156°	+220°	—

¹⁾ HgI und HgII sind die Quecksilberlinien $\lambda = 5460$ und 4358 \AA .

Tafel 3. Rotationsdispersion $[M]$ des (-)- α -Hydroxy- γ -phenylbuttersäure-amids in verschiedenen Lösungsmitteln bei 20°

Lösgrm.	$[M]_c$	$[M]_D$	$[M]_{HgI}$	$[M]_F$	$[M]_{HgII}$
Methanol ($c = 1$)	-51°	-66°	-77°	-102°	-132.5°
Dioxan	-58.5°	-74.2°	-87°	-115°	-145.3°
Aceton ($c = 0.5$)	-48.4°	-61°	-70°	- 94°	-122°
Eisessig ($c = 0.5$)	-46.9°	-59.7°	-69.5°	-69.5°	

Tafel 4. Rotationsdispersion $[M]$ der $(-)\text{-}\alpha\text{-Hydroxy-}\beta,\gamma\text{-dibrom-}\gamma\text{-phenyl-buttersäure}$ in verschiedenen Lösungsmitteln bei 20°

Lösgm.	$[M]_c$	$[M]_D$	$[M]_{HgI}$	$[M]_F$	$[M]_{HgII}$
Methanol ($c = 1$)	-159°	-203°	-240°	-335°	-470°
Chloroform ($c = 0.5$)	-181.5°	-224.5°	-268.5°	-375°	-510°
Aceton ($c = 0.5$)	-156°	-193.5°	-231°	-323°	-437°
Dioxan ($c = 1$)	-151°	-189.5°	-228°	-318°	-417°
NaOH ($c = 0.5$)	-236°	-280°	-314°	—	—

Tafel 5. Rotationsdispersion $[M]$ der $(+)\text{-[3-Nitro-styryl]-glykolsäure}$ in verschiedenen Lösungsmitteln bei 20°

Lösgm.	$[M]_c$	$[M]_D$	$[M]_{HgI}$	$[M]_F$
Methanol ($c = 0.5$)	$+128^\circ$	$+158.5^\circ$	$+208^\circ$	$+279^\circ$
Äthanol ($c = 0.5$)	$+114^\circ$	$+139.5^\circ$	$+174.5^\circ$	$+250^\circ$
Dioxan ($c = 0.5$)	$+95^\circ$	$+115.5^\circ$	$+143^\circ$	$+214^\circ$
Eisessig ($c = 0.5$)	$+139^\circ$	$+176^\circ$	$+214^\circ$	$+301^\circ$
Aceton ($c = 0.5$)	$+107^\circ$	$+143^\circ$	$+173^\circ$	$+243^\circ$
NaOH ($c = 0.5$)	$+82^\circ$	$+100^\circ$	$+122^\circ$	$+176^\circ$