Ueber die Trennung der Phenylparaconsäure in ihre optisch activen Componenten;

von *Ad. Kreutz.*

(Eingelaufen am 29. December 1901.)

Während durch die Arbeiten E. Fischer's auf dem Gebiete der Zucker, die mit ihren vier, fünf und sechs asymmetrischen C-Atomen vom stereochemischen Standpunkte aus recht complicirt zusammengesetzt sind, völlige Klarheit erhalten worden ist, findet man unter den Substanzen, die nur zwei asymmetrische C-Atome in ihrem Molekül enthalten, noch mancherlei Lücken.

Ueberblicken wir dieses verhältnissmässig kleine Gebiet und versuchen die Körper mit zwei benachbarten asymmetrischen C-Atomen in Gruppen zu ordnen, so ergibt sich im Wesentlichen, dass sie sich vornehmlich auf die drei Grundtypen zurückführen lassen, nämlich:

Durch Ersatz je eines H-Atomes in den mittelständigen CH₂-Gruppen durch andere Atome resp. Gruppen werden diese C-Atome zu asymmetrischen C-Atomen.

Nach den Versuchen Pasteur's und der Theorie von Le Bel und van't Hoff lassen sich bei Typus I und II je zwei Reihen von Verbindungen vorhersehen, je nachdem die Substituenten gleich oder verschieden sind. Im ersten Falle entstehen symmetrische Verbindungen und im zweiten Falle solche mit ungleichartig asymmetrischen C-Atomen. Von der ersteren Kategorie müssen dann vier Isomere möglich sein — zwei optisch inactive Formen, von denen die eine in zwei optisch active spaltbar ist. Von der zweiten Kategorie der Ver-

bindungen mit ungleichartig asymmetrischen C-Atomen verlangt die Theorie sechs Isomere, nämlich zwei optisch inactive, die aber beide in je zwei optisch active Componenten spaltbar sind.

Bei dem Typus III dagegen fällt die I. Kategorie von Körpern mit gleichartig asymmetrischen C-Atomen fort, da sie hier stets ungleichartig asymmetrisch sein müssen. Von allen zu dieser Gruppe gehörigen Verbindungen müssen theoretisch sechs Isomere darstellbar sein.

Die Forderungen der Theorie van't Hoff's sind bei den Abkömmlingen des Typus I vollständig erfüllt nur bei der Weinsäure ¹⁾).

Bei allen anderen Bisubstitutionsproducten der Bernsteinsäure sind bisher nur die optisch inactiven Formen bekannt. Versuche zur Darstellung der optisch activen Formen sind von Bischoff angestellt worden bei den Dialkylbernsteinsäuren ²⁾ und von Liebermann bei dem Fumarsäuredibromid, aber mit negativem Resultate.

Auch die Abkömmlinge der Bernsteinsäure mit ungleichartig asymmetrischen C-Atomen sind bisher nur in ihren optisch inactiven Formen bekannt. Versuche zur Zerlegung dieser Verbindungen in ihre optisch activen Componenten sind noch nicht angestellt worden.

Bei den Derivaten des zweiten Typus — des Diphenyläthans — ist es bisher nur bei wenigen gelungen, alle von der Theorie geforderten Isomeren zu gewinnen.

Bekannt ist von den symmetrisch bisubstituirten Verbindungen in allen vier möglichen Formen das Hydro- resp. Isohydrobenzoïn ³⁾ und das Stilbendiamin ⁴⁾.

¹⁾ Pasteur, diese Annalen **88**, 211 (1853).

²⁾ Bischoff und Walden, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 1822 (1889); Bischoff, ebenda **24**, 1064 (1891).

³⁾ Erlenmeyer jun., Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 1531 (1897).

⁴⁾ Feist und Arnstein, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 3167 (1895).

Alle anderen Derivate sind nur in ihren inactiven Formen bekannt.

Von unsymmetrischen Derivaten ist das Diphenyloxäthylamin in vier Modificationen bekannt⁵⁾. Die Trennung des Diphenyloxäthylamins ist bisher noch nicht gelungen.

In der letzten Gruppe von Verbindungen mit asymmetrischen C-Atomen — die sich in ihrem Bau auf die Phenylpropionsäure zurückführen lassen — sind ebenfalls nur wenige in allen von der Theorie geforderten sechs isomeren Formen bekannt. Es sind das Zimmtsäure-, Allozimmtsäuredibromid und ihre optisch activen Componenten⁶⁾, ferner die Phenylbrommilchsäure⁷⁾ in zwei inactiven Formen, von denen die eine spaltbar ist.

Von dem Typus Bernsteinsäure lassen sich auch die zahlreichen, von Fittig und seinen Schülern dargestellten Paraconsäuren ableiten. Sie sind bis jetzt alle nur in einer optisch inactiven Form bekannt, mit einziger Ausnahme der Phenylparaconsäure. Fittig und Breslauer haben zuerst die zweite inactive Modification dieser Säure, die Isophenylparaconsäure gewonnen. Nach ihnen gelang es auch Fichter, auf einem anderen Wege zu dieser Säure zu gelangen. Ich habe es dann versucht, die eine dieser Phenylparaconsäuren und zwar die am längsten bekannte vom Schmelzp. 99°, in optisch active Componenten zu zerlegen.

Experimenteller Theil.

Die Spaltung der Phenylparaconsäure habe ich zuerst mit dem Cinchoninsalz versucht, aber mit negativem Resultate. Mit

⁵⁾ Erlenmeyer jun., Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1866 (1895); **32**, 2377 (1899); diese Annalen **307**, 79 (1899); Söderbaum, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2522 (1895).

⁶⁾ Erlenmeyer jun., diese Annalen **271**, 160 (1892); L. Meyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 3121 (1892); Liebermann, ebenda **27**, 2041 (1894).

⁷⁾ Erlenmeyer jun., Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 2831 (1891).
Annalen der Chemie **321**. Bd.

besserem Erfolge habe ich dann das Strychninsalz zu diesem Zwecke benutzt.

30 g Phenylparaconsäure vom Schmelzp. 99° werden in absolutem Alkohol gelöst und sofort mit der berechneten Menge fein gepulverten Strychnins versetzt. Der grössere Theil des Strychnins geht zunächst, besonders bei schwacher Erwärmung, auf dem Wasserbade in Lösung. Aber bald beginnt auch schon die Ausscheidung der Strychninsalze. Eine klare Lösung in Alkohol ist nicht zu erzielen, da eines der gebildeten Strychninsalze in absolutem Alkohol fast unlöslich ist und seine Ausscheidung bereits beginnt, ehe alles Strychnin in Lösung gegangen ist. Es entsteht zunächst eine krystallinische Ausscheidung, die stark klebt. Die Reaction wird durch Erhitzen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Die Ausscheidung wird dabei allmählich körnig-krystallinisch und beim Erkalten scheiden sich noch weitere wohlausgebildete Krystalle aus. Innerhalb 24 Stunden ist die Ausscheidung des Strychninsalzes beendet. Die Krystallisation wird abfiltrirt und mit warmem absolutem Alkohol gewaschen. Sie ist noch nicht ganz einheitlich und enthält stets geringe Mengen eines öligen Strychninsalzes und überschüssigen Strychnins. Zur Reinigung wird die ganze Menge in siedendem Wasser gelöst. Dabei bleibt das unverbrauchte Strychnin ungelöst und kann abfiltrirt werden. Beim Erkalten scheidet sich dann zuerst ein Strychninsalz als Oel ab. Durch Zusatz von Alkohol bringt man das ausgeschiedene Oel wieder in Lösung und nun krystallisirt allmählich ein Salz in schönen Säulchen, die zum Theil drusenartig verwachsen sind, aus. Sie werden abfiltrirt und mit gewöhnlichem Alkohol ausgewaschen. Durch Einengen der Mutterlaugen gewinnt man noch weitere Mengen des Salzes, bis schliesslich ein Oel restirt, das nicht mehr weiter krystallisirt.

Das feste Strychninsalz ist in absolutem Alkohol fast unlöslich, ebenso in kaltem Wasser. In heissem Wasser ist es reichlich löslich. In kaltem Chloroform löst es sich wenig, leichter beim Erwärmen, in Petroläther und Aceton ist es unlöslich.

Der Schmelzpunkt des Salzes liegt bei $202-203^{\circ}$, nachdem es schon bei 198° anfängt zu erweichen. Es schmilzt unter Zersetzung.

Zur Gewinnung der freien Säure aus diesem Strychninsalz wird es in Wasser gelöst und das Strychnin durch Soda ausgefällt. Aus dem mit Salzsäure angesäuerten Filtrate krystallisiert die Säure dann bald in feinen Nadeln aus. Sie wird durch öfteres Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

In ihrem äusseren Habitus gleicht diese Säure genau der racemischen Säure. Sie krystallisiert ebenso wie diese aus Wasser in langen, biegsamen Nadeln, ist in heissem Wasser leicht löslich, ebenso in Alkohol, Aether, Chloroform und heissem Benzol und Toluol.

Aus letzteren Lösungsmitteln krystallisiert sie in glänzenden Blättchen. In Petroläther und Schwefelkohlenstoff ist sie unlöslich.

Die neue Säure krystallisiert ebenfalls wie die racemische Säure mit $\frac{1}{4}$ Mol. Krystallwasser.

1,0926 g verloren bei 100° 0,0244 H_2O = 2,23 pC.

Berechnet für		Gefunden
$C_{11}H_{10}O_4 + \frac{1}{4}H_2O$		
H_2O	2,14	2,23

Die neue Säure schmilzt, wohl in Folge ihres Krystallwassergehaltes, unscharf von $125-131^{\circ}$.

Bei wiederholtem Schmelzen derselben Probe beginnt sie erst bei 127° zu erweichen, was wohl auf ein allmähliches Entweichen des Wassers zurückzuführen ist.

Aus trockenem absolutem Aether krystallisiert sie in rhombischen Tafeln.

Sie ist optisch activ und zwar linksdrehend.

Zunächst versuchte ich den Drehungswinkel in wässriger Lösung festzustellen.

Sie ist aber in kaltem Wasser zu wenig löslich. Der abgelesene Drehungswinkel war zu klein resp. lag zu nahe an

der Grenze des Beobachtungsfehlers, um ihn der Berechnung zu Grunde legen zu können. Es lässt sich hier nur die Drehungsrichtung feststellen.

Die weiteren Polarisationen habe ich dann in verdünnt alkoholischer Lösung vorgenommen.

3,4566 g Säure wurden in 20 ccm ganz verdünntem — höchstens 50procentigem Alkohol — gelöst und im 2-Decimeterrohre polarisirt. Es ergab sich $\alpha = -21,09^\circ$ (Mittel aus zehn Ablesungen) und berechnet sich daraus $[\alpha]_D = -59,3^\circ$.

Zur Identificirung der neuen Säure als Phenylparaconsäure wurden einige Salze hergestellt und zeigte sich auch hier wieder die volle Uebereinstimmung mit der racemischen Säure.

$(C_{11}H_9O_4)_2Ca$. Dieses Salz wird gewonnen durch Neutralisiren einer wässrigen Lösung der Säure mit Calciumcarbonat auf dem Wasserbade. Das Salz krystallisirt aus concentrirter Lösung in feinen Nadeln ohne Krystallwasser.

0,3000 g gaben 0,038 CaO.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_{11}H_9O_4)_2Ca$	
Ca	8,89	9,05

Das Calciumsalz ist in Wasser leicht löslich. Es kann durch Alkohol aus seiner wässrigen Lösung gefällt werden.

Das Barytsalz, $(C_{11}H_9O_4)_2Ba + 3H_2O$, wird wie das Kalksalz gewonnen durch Neutralisiren einer wässrigen Lösung mit Baryumcarbonat in gelinder Wärme. Es ist in Wasser leicht löslich und kann durch Alkohol aus dieser Lösung gefällt werden. Es krystallisirt ebenfalls in Nadeln und enthält wie das Salz der racemischen Säure drei Mol. Krystallwasser.

0,2990 g gaben 0,1166 $BaSO_4$.

0,3878 g verloren bei $105-110^\circ$ 0,0328 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_{11}H_9O_4)_2Ba + 3H_2O$	
Ba	22,79	22,93
H_2O	8,98	8,46

Das Silbersalz, $C_{11}H_9O_4Ag$, wird auch am zweckmässigsten gewonnen durch Neutralisiren der wässrigen Lösung der freien Säure mit Silbercarbonat auf dem Wasserbade. Das Salz ist in warmem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt aus dieser Lösung in kleinen, derben Nadelchen, die zu Drusen vereinigt sind. Es ist am Lichte beständig.

0,3024 g gaben 0,1033 Ag.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{11}H_9O_4Ag$	
Ag	34,53	34,16

Die Phenylparaconsäure ist eine Lactoncarbonsäure und ich habe daher untersucht, ob sich auch hier die Erscheinung wiederholt, welche E. Fischer in der Zuckergruppe beobachtet hat. E. Fischer giebt in seiner Abhandlung: „Ueber die optischen Isomeren des Traubenzuckers, der Gluconsäure und der Zuckersäure“⁸⁾ an, dass nach seinen Beobachtungen die Lactone stets ein grösseres Drehungsvermögen zeigten, als die ihnen zu Grunde liegenden Oxysäuren. Ich habe daher einerseits das Natriumsalz der Phenylparaconsäure hergestellt durch Neutralisiren der Säure mit Sodalösung und diese Lösung der Polarisation unterworfen; andererseits habe ich auch das Natriumsalz der der Phenylparaconsäure entsprechenden Oxysäure — der Phenylitamalsäure — dargestellt durch Lösen der Säure in Natronlauge in der Wärme und den Drehungswinkel dieser Lösung bestimmt. Die beiden Polarisationen ergaben folgende Zahlen:

a. des Natriumsalzes der Phenylparaconsäure:

1,0000 g Säure mit Soda neutralisirt, die Lösung auf 20 ccm aufgefüllt und im 2-Decimeterrohre polarisirt, ergibt

$$\alpha = -5,895^\circ, [\alpha]_D = -53,11^\circ.$$

b. des Natriumsalzes der Phenylitamalsäure:

1 g Säure, gelöst in 5 ccm Aetznatronlösung auf dem Wasserbade erwärmt, mit 15 ccm Wasser verdünnt und im 2-Decimeterrohre polarisirt.

$$\alpha = -2,39^\circ, [\alpha]_D = -17,19^\circ.$$

⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 2611 (1890).

Es bestätigt sich also auch hier die Erfahrung E. Fischer's, dass das Salz der Phenylitamalsäure bedeutend weniger dreht, als das entsprechende Salz der Phenylparaconsäure.

Nachdem ich so festgestellt hatte, dass die Differenz in dem Drehungsvermögen der beiden Salze eine so erhebliche war, interessirte es mich auch, den Versuch zu machen, die Polarisation der freien Phenylitamalsäure zu bestimmen und eventuell an der allmählichen Aenderung des zuerst beobachteten Drehungswinkels die Geschwindigkeit der Wasserabspaltung aus der Oxysäure resp. die Bildung der Lactonsäure zu verfolgen.

Zu diesem Zwecke habe ich die Lösung des phenylitamalsäuren Natriums mit der berechneten Menge Salzsäure versetzt unter Eiskühlung, um eine eventuell zu schnell vor sich gehende Lactonbildung zu verhindern. Die Lösung wurde nun sofort im 2-Decimeterrohre polarisirt.

Aus dem beobachteten Drehungswinkel $\alpha = -1,205^{\circ}$ berechnete sich dann $[\alpha]_D = -12,29^{\circ}$.

Diese Lösung habe ich dann bei Winterkälte ruhig im Apparate liegen gelassen und nach drei Stunden etwa wieder polarisirt. Dabei ergab sich, dass der Winkel α grösser geworden war und zwar von $-1,205^{\circ}$ auf $-1,45^{\circ}$. Nach weiteren drei Stunden hatte die Drehung wieder etwas zugenommen und so ging es allmählich weiter, bis endlich am sechsten Tage die Ausscheidung von Krystallen begann und eine weitere Beobachtung unmöglich machte. Die höchste beobachtete Drehung betrug $\alpha = -2,14^{\circ}$. Bei diesem Punkte war aber erst ein Theil der Phenylitamalsäure in Phenylparaconsäure übergegangen, da sonst der Drehungswinkel erheblich grösser hätte sein müssen. Es war aber bereits so viel Phenylparaconsäure gebildet, dass die vorhandene Wassermenge bei der herrschenden Wintertemperatur nicht mehr zur Lösung genügte.

Man sieht hieraus, dass die Wasserabspaltung resp. die Lactonbildung unter den obwaltenden Umständen — Winterkälte, absolute Ruhe bei Anwesenheit möglichst minimaler Mengen freier Mineralsäure — recht langsam verläuft. Es

stimmt das auch mit der Beobachtung von Hjelt⁹⁾ überein, der an der r-Säure auf anderem Wege nachgewiesen hat, dass die Bildung der Phenylparaconsäure aus der Phenylitamalsäure verhältnissmässig langsam sich vollzieht.

Weiter habe ich die neue Säure der Destillation unterworfen. Sie giebt dabei dieselben Producte wie die r-Säure, nämlich Phenylisocrotonsäure und α -Naphtol. Das dritte Product der r-Säure — das Butyrolacton — konnte der geringen Menge wegen nicht identificirt werden.

Durch Kochen mit klar filtrirtem Barytwasser wird die Lactonsäure aufgespalten und es bildet sich das Barytsalz der Phenylitamalsäure. Dieses Salz ist in kaltem und heissem Wasser ungemein schwer löslich. Es war daher nicht möglich, den Drehungswinkel desselben zu bestimmen. Es konnte nur festgestellt werden, dass es linksdrehend ist.

Wird das Barytsalz durch Schwefelsäure zerlegt, so krytallisirt aus der vom Baryumsulfat ablaufenden Mutterlauge sehr bald die l-Lactonsäure wieder aus, was durch Schmelzpunkt und Polarisation nachgewiesen wurde.

Analyse des phenylitamalsäuren Baryums:

0,3350 g gaben 0,2090 BaSO₄.

0,3506 g verloren bei 100–120° 0,0020 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₁ H ₁₀ O ₅ Ba + H ₂ O	
Ba	36,33	36,09
H ₂ O	4,77	5,41

d-Phenylparaconsäure.

In dem alkoholischen Filtrate des oben beschriebenen Strychninsalzes der l-Phenylparaconsäure befindet sich das entsprechende Salz der d-Säure. Zur Gewinnung des Strychninsalzes wird der grösste Theil des Alkohols abdestillirt. Beim Abkühlen scheiden sich dann noch geringe Mengen des Strych-

⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 3173 (1892).

ninsalzes der l-Säure aus und werden durch Filtration entfernt. Aus der concentrirten Mutterlauge scheidet sich, wenn man stets in absolut alkoholischer Lösung gearbeitet hat, das Strychninsalz der d-Säure in undeutlichen Krystallmassen ab. Hat man aber in Lösungen von gewöhnlichem Alkohol gearbeitet, so scheidet sich auch bei starkem Eindampfen nichts aus und es hinterbleibt nach dem völligen Verjagen des Alkohols ein dickes, zähes Oel, das nicht mehr krystallisirt.

Dieses Strychninsalz ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Aceton, unlöslich in Aether und Petroläther.

Die Krystalle schmelzen unscharf zwischen 100—102°. Auch durch Umkrystallisiren aus einem der oben angegebenen Lösungsmittel lassen sich keine ausgebildeten Krystalle erzielen. Es ist ungemein schwer, dieses Salz vollständig von dem Strychninsalz der l-Säure zu befreien. Ich habe daher versucht, es in ein Cinchonin-, Chinin- oder Brucinsalz überzuführen in der Hoffnung, auf diese Weise gut krystallisirende Salze der d-Säure zu erhalten. Die Hoffnung erwies sich als trügerisch. Alle diese Salze zeigten dieselben unangenehmen Eigenschaften schlecht zu krystallisiren resp. sich als Oele abzuscheiden. Es blieb daher nichts übrig, als die Säure frei zu machen und sie durch fractionirtes Krystallisiren zu reinigen.

Das Strychninsalz ist in Wasser unlöslich und ging daher seine Zerlegung durch Soda nicht so glatt, wie die des entsprechenden Salzes der l-Säure. Wenn das krystallinische Salz der d-Säure mit Wasser in Berührung kommt, verwandelt es sich sofort in ein Oel. Von dem ausgeschiedenen Strychnin wird abfiltrirt und das alkalische Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Dabei scheidet sich die Säure zunächst in feinen, verfilzten Nadeln aus. Die Reinigung dieser Säure ist nun ungemein zeitraubend, geringe Mengen der inactiven Säure bleiben beigemischt und sind nur durch sehr oft wiederholtes abwechselndes Umkrystallisiren aus Toluol und aus Wasser unter recht erheblichen Verlusten an d-Säure zu entfernen. Der Schmelzpunkt steigt allmählich von anfänglich 115—118° auf 131°.

Diese Säure gleicht der l-Säure und der r-Säure vollständig. Mit der ersteren ist sie vollständig übereinstimmend bis auf das entgegengesetzte Drehungsvermögen.

Sie ist ebenso wie die l-Säure leicht löslich in heissem Wasser, Aether, Chloroform, Alkohol, schwerer löslich in heissem Benzol und Toluol, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Petroläther. Sie krystallisirt aus Wasser in langen Nadeln, aus Benzol und Toluol in glänzenden Blättchen.

Wie die r-Säure und die l-Säure enthält sie $\frac{1}{4}$ Mol. Wasser.

0,263 g verloren bei 100° 0,0064 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₁ H ₁₀ O ₄ + $\frac{1}{4}$ H ₂ O	
H ₂ O	2,14	2,43

Auch bei dieser Säure ist der Schmelzpunkt nicht scharf. Schon bei 127° zeigen sich winzige Tröpfchen an den Wandungen des Schmelzröhrchens. Ganz geschmolzen ist sie erst bei 131°.

Aus absolutem Aether krystallisirt die wasserfreie Säure, wie die l-Säure, in rhombischen Tafeln.

Die Ebene des polarisirten Lichtes wird durch diese Säure nach rechts abgelenkt.

3,3080 g Säure wurden in verdünntem, höchstens 50procentigem Alkohol gelöst und auf 20 ccm aufgefüllt. Die Polarisation im 2-Decimeterrohre ergab

$$\alpha = +18,84^{\circ}, \quad [\alpha]_D = +56,9^{\circ}.$$

Die Salze der d-Säure sind vollständig analog den Salzen der l-Säure zusammengesetzt.

Es krystallisirt wasserfrei aus seiner concentrirten wässrigen Lösung in kurzen Nadelchen und ist in Wasser leicht löslich.

Durch Alkohol wird es aus dieser Lösung gefällt.

0,3560 g gaben 0,0444 CaO.

0,3336 g „ 0,0416 CaO.

0,2626 g „ 0,0326 CaO.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_{11}H_9O_4)_2Ca$	
Ca	8,88	8,91 8,91 8,88

Auch dieses Salz ist in Wasser leicht löslich und krystallisiert aus seiner concentrirten Lösung in kleinen Nadeln mit drei Mol. Wasser. Durch Alkohol wird es auch aus der wässrigen Lösung gefällt.

0,4290 g gaben 0,1670 $BaSO_4$.

0,2510 g verloren bei 100° 0,0218 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_{11}H_9O_4)_2Ba + 3H_2O$	
Ba	22,79	22,88
H_2O	8,98	8,68

Es krystallisiert wasserfrei in zu Drusen vereinigten Nadelchen.

0,4624 g gaben 0,1596 Ag.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{11}H_9O_4Ag$	
Ag	34,53	34,51

Die d-Säure ist natürlich wie die l- und r-Säure eine Lactoncarbonsäure und liefert als solche zwei Reihen Salze, einmal solche der einbasischen Lactoncarbonsäure, andererseits solche der zweibasischen Oxysäure.

Die oben beschriebenen Salze gehören alle der ersten Reihe an. Von den Salzen der zweiten Reihe habe ich das Barytsalz dargestellt und untersucht.

Kocht man eine wässrige Lösung der Säure mit klar filtrirtem Barytwasser, so wird der Lactonring aufgespalten und es bildet sich das Barytsalz der d-Phenylitamalsäure. Es ist in kaltem und heissem Wasser ungemein schwer löslich. Es verhält sich ganz analog dem Barytsalz der l-Säure und ist daher zur polarimetrischen Untersuchung ungeeignet.

0,2286 g gaben 0,1422 $BaSO_4$.

0,1908 g verloren bei 100° 0,0104 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{11}H_{10}O_5Ba + H_2O$	
Ba	36,33	36,01
H ₂ O	4,77	5,45

Von den Na-Salzen habe ich ebenfalls die Salze beider Reihen hergestellt und polarisirt.

Das Natriumsalz der Lactonsäure wurde gewonnen durch Neutralisiren der Säure mit Soda. 0,1720 g Säure werden mit Soda genau neutralisirt und die Lösung auf 20 ccm aufgefüllt. Diese Lösung ergibt im 2-Decimeterrohre $\alpha = +1,095^\circ$, daraus berechnet $[\alpha]_D = +57,35^\circ$.

Das entsprechende Salz der d-Phenylitamalsäure wird gewonnen durch Neutralisiren einer wässrigen Lösung der Säure in der Wärme mit Aetznatron.

0,3250 g Säure werden heiss in Wasser gelöst und die Lösung heiss mit Aetznatron neutralisirt und dann nach dem Erkalten auf 20 ccm aufgefüllt. Die Polarisation im 2-Decimeterrohre ergibt $\alpha = +1,555^\circ$. Daraus berechnet sich dann $[\alpha]_D = +25,15^\circ$.

Also auch hier zeigt sich wieder, dass das Salz der Lactonsäure ein erheblich grösseres Drehungsvermögen besitzt als das Salz der entsprechenden Oxsäure.

Wird das phenylitamalsäure Natrium durch Mineralsäure zerlegt, so krystallisirt nach kurzer Zeit die Lactonsäure vom Schmelzp. 132° wieder aus.

Die d-Phenylparaconsäure giebt bei der Destillation dieselben Producte wie die l-Säure und die r-Säure.

Die Operation wurde ebenso ausgeführt wie bei der l-Säure beschrieben und auch hier dieselbe Phenylisocrotonsäure und dasselbe α -Naphtol erhalten.

Chem. Institut von Erlenmeyer und Kreutz in
Strassburg i. E.