

bringt. Erstere Angabe stimmte nicht mit meinen Beobachtungen überein, da ich das Leucin in wässriger Lösung linksdrehend gefunden hatte. In Folge jener Publikation unterbrach ich meine Versuche, theilte jedoch privatim Hrn. Mauthner meine Beobachtung mit, die immerhin ganz gut mit seiner Angabe harmoniren konnte, da ja theoretisch 2 Leucine mit entgegengesetztem Rotationsvermögen möglich sind. Hr. Mauthner wiederholte meine Beobachtungen mit seinem Leucin an einem Wild'schen Polaristrobometer und fand meine Angabe, wie er mir privatim mittheilte, auch für sein Leucin als richtig geltend. Die irrthümliche Notiz in seiner Publikation rührte daher, dass Hr. Mauthner anfangs des Leucin im Hoppe-Seyler'schen Apparat untersucht hatte, ohne eine Drehung der Polarisations ebene beobachten zu können, was der zu geringen Concentration der Lösung zuzuschreiben war. Da Leucin in saurer alkalischer Lösung rechtsdrehend war, so hatte Hr. Mauthner nicht vermuthen können, dass das Leucin selbst entgegengesetztes Rotationsvermögen besitzen könne.

Hr. Mauthner hat meines Wissens seine Angabe in Betreff des Leucins nicht corrigirt. Da dasselbe jetzt auch von anderer Seite untersucht wird, möge diese Berichtigung hier ihren Platz finden; bringt sie doch auch zugleich den Nachweis von der Identität der aus thierischen und pflanzlichen Stoffen dargestellten Leucine.

Erkner, den 11. Juni 1884.

---

### 349. W. H. Perkin (jun.): Ueber Trimethylenderivate.

[Mitth. aus dem chem. Laboratorium der Akad. der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 11. Juni.)

Bei einer weiteren Verfolgung meiner Untersuchungen über die Bildung ringförmig geschlossener Ketten habe ich zunächst die Derivate des Trimethylens etwas näher studirt.

In einer früheren Abhandlung über Trimethylenderivate (diese Berichte XVI, 2136) beschrieb ich unter anderen einen durch die Einwirkung von Aethylenbromid auf Natracetessigäther erhaltenen Acetyltrimethylencarbonsäureäther und die daraus durch Verseifung entstehende Acetyltrimethylencarbonsäure.


Letztere zersetzt sich bei der trocknen Destillation in Kohlensäure und ölförmige Produkte, die wegen Mangel an Material nicht näher untersucht werden konnten.

Ich habe jetzt diese Acetyltrimethylencarbonsäure in grösserer Menge dargestellt und eines ihrer Zersetzungsprodukte, das Acetyltrimethylen, rein erhalten.

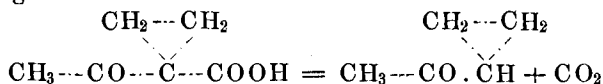
Die Säure wurde zunächst in Portionen von 5g in einem Oelbade längere Zeit auf 200° erhitzt, wobei unter reichlicher Kohlensäureentwicklung eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit überdestillirte, während in der Retorte eine beträchtliche Quantität eines dunkel gefärbten, dicken Oeles zurückblieb.

Das Destillat wurde dann in einem Fraktionskolben, mit einem sehr langen Halse, sehr langsam und vorsichtig fraktionirt, wobei etwa ein Drittel zwischen 100—125° überging.

Nach mehrmaligem, sehr vorsichtigem Fraktioniren wurde schliesslich ein farbloses Oel gewonnen, welches constant bei 112—113° destillirte und bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei die folgenden Zahlen lieferte.

	Ber. für $\text{CH}_3\text{---CO---CH}$ 	Gefunden
C	71.42	71.15 pCt.
H	9.52	9.64 »
O	19.05	19.24 »

Es hatte sich also Acetyltrimethylen gebildet nach der folgenden Gleichung:



Dasselbe bildet ein farbloses, leicht bewegliches Oel von angenehmem an Acetyltetramethylen erinnernden Geruch, welches bei 112 bis 113° (bei 720 mm) siedet.

Wie das Acetyltetramethylen scheint es sich sehr leicht zu polymerisiren, besonders bei Gegenwart von Mineralsäuren, unter Bildung von hochsiedenden Oelen, die noch nicht näher untersucht sind.

Mit Hydroxylamin behandelt entsteht eine kleine Quantität eines in Nadeln krystallisirenden Hydroxylaminderivates, das meiste wird aber dabei polymerisirt.

#### Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzoyltrimethylen.

Da es nicht gelang, das durch die Einwirkung von Hydroxylamin auf Acetyltrimethylen entstandene Acetyltrimethylenoxim zu isoliren, wurden ähnliche Versuche mit Benzoyltrimethylen angestellt.

Reines Benzoyltrimethylen wurde mit einem Ueberschuss einer Hydroxylaminlösung und etwas Alkohol gemischt und einige Tage stehen gelassen. Beim Extrahiren mit Aether bekam man ein farb

loses Oel, welches bei längerem Stehen zum grössten Theil krystallinisch erstarrte. Um etwas beigemengtes Oel zu entfernen, wurden die Krystalle auf einem Thonteller ausgebreitet und schliesslich zwei Mal aus Aether umkrystallisirt.

Die Analyse gab die folgenden Zahlen, die mit der Formel des Benzoyltrimethylenoxims übereinstimmen:

Berechnet für			Gefunden				
$C_6H_5$	...	$CNOH$	...	$CH$	$\begin{array}{l} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH_2 \end{array}$		
C	74.53					74.31 pCt.	
H	6.84				7.01 »		
N	8.69				8.61 »		
O	9.83				10.07 »		

Benzoyltrimethylenoxim ist leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform, Alkohol und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in kaltem Ligroïn.

Aus heissem Ligroïn (Siedepunkt 50—70°) krystallisirt es beim Abkühlen in eigenthümlichen gestreiften Blättchen, die bei 86—87° schmelzen.

Beim Aufbewahren werden die Krystalle gelblich gefärbt und scheinen sich mit der Zeit vollständig zu zersetzen.

Ganz anders verhält sich das Benzoyltrimethylen beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin und Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren.

Wird ein Gemisch von 4 g Benzoyltrimethylen, 1.5 g salzsaures Hydroxylamin, 30 g Alkohol und einigen Tropfen concentrirter Salzsäure in zugeschmolzenem Rohr 6 Stunden auf 130—140° erhitzt, so färbt sich die Masse nach und nach dunkel, bis die Röhre schliesslich fast schwarz aussieht.

Das Produkt besteht aus einer intensiv dunkel gefärbten Flüssigkeit, die das salzsaure Salz einer Basis enthält. Mischt man einen Tropfen dieser Flüssigkeit mit vielem Alkohol, so bekommt man eine sehr schöne blauviolette Flüssigkeit, die eine ausgezeichnete rothe Fluorescenz zeigt.

Verschiedene Versuche, diesen Farbstoff zu isoliren, sind bis jetzt erfolglos geblieben, da er noch nicht krystallinisch erhalten werden konnte.

Versetzt man die blaue Lösung in Alkohol mit einer verdünnten Sodalösung, so entsteht eine rothbraune Lösung der freien Basis.

Letztere bleibt nach dem Abdestilliren des Alkohols als chokoladenfarbige, amorphe Masse zurück, welche noch nicht im krystallinen Zustand erhalten worden ist.

Wendet man auf 4 g Benzoyltrimethylen, statt 1.5 g, 4 g salzsaures Hydroxylamin an, so besteht das Produkt aus den salzsauren Salzen zweier Basen, die sich dadurch trennen lassen, dass die eine ziemlich leicht, die andere aber fast unlöslich in Aether ist.

Ich hoffe später weiter über diese Körper berichten zu können.

#### Acetylmethyltrimethylencarbonsäureäther.

Es schien zunächst von Interesse, zu untersuchen, ob diese Bildungsweise von Trimethylenderivaten eine allgemeine oder nur auf die Einwirkung von Aethylenbromid auf Natracetessigäther u. s. w. beschränkt ist. Es wurde daher als weiteres Beispiel die Einwirkung von Propylenbromid auf Acetessigäther studirt.

Zu einer Lösung von 4.6 g Natrium in absolutem Alkohl wurden 26 g Acetessigäther und 40 g Propylenbromid zugegeben und das Gemisch 2 Tage auf 100° in geschlossenen Gefässen erhitzt, wobei es gewöhnlich neutral wird.

Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurden nochmals 4.6 g Natrium in absolutem Alkohol zugegeben und das Gemisch wieder 2 Tage auf 100° erhitzt.

Die Produkte mehrerer Operationen wurden dann mit Wasser verdünnt und mit Aether mehrmals extrahirt.

Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb ein dunkel gefärbtes Oel zurück, welches zunächst der fraktionirten Destillation unterworfen wurde. Unter 200° ging viel unverändertes Propylenbromid über, zwischen 200—225° etwa 20 g, während ein beträchtlicher Rückstand zurückblieb. Nach oft wiederholtem Fraktioniren der bei 200—225° siedenden Fraktion bekam man schliesslich ein Oel, welches constant bei 210—215° übergang und folgendes Resultat bei der Analyse gab:

Berechnet für		
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdots \text{CH} \cdots \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3 \cdots \text{CO} \cdots \text{C} \cdots \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$		Gefunden
C	63.53	63.55 pCt.
H	8.24	8.42 »
O	28.03	28.03 »

Es war also in der That Acetylmethyltrimethylencarbonsäureäther gebildet.

Derselbe bildet eine farblose, schwach riechende Flüssigkeit, die bei 210—215° (bei 720 mm) siedet.

Dieser Aether ist mit dem aus Trimethylenbromid und Acetessigäther erhaltenen Acetyltetramethylencarbonsäureäther, welcher bei 225° siedet, isomer. Um die Acetylmethyltrimethylencarbonsäure zu er-

halten, wurde der reine Aether mit einem Ueberschusse von alkoholischem Kali 4 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Das Produkt wurde mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und zur Trockne eingedampft.

Nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und Extrahiren mit Aether bekam man die Säure als fast farbloses Oel, welches nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure in vacuo folgende Zahlen bei der Analyse gab:

Berechnet für		Gefunden
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdots \text{CH} \cdots \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3 \cdots \text{CO} \cdots \text{C} \cdots \text{COOH} \end{array}$		
C	59.15	58.66 pCt.
H	7.05	7.52 »
O	33.80	33.82 »

Es war also Acetylmethyltrimethylencarbonsäure. Dieselbe bildet ein sehr dickes, fast farbloses Oel, welches nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure in vacuo nicht erstarrte. Sie zeigt gegen Alkalien dieselbe merkwürdige Beständigkeit, wie die Carbonsäuren des Acetyl- und Benzoyltri- und -tetramethylens. Dagegen wird sie beim Erwärmen mit verdünnten Säuren sehr leicht zersetzt unter Abspaltung von Kohlensäure. Für sich erhitzt gibt sie Kohlensäure ab und es destillirt ein leicht flüchtiges, stark nach Acetyltrimethylen riechendes Oel über, welches wahrscheinlich Acetylmethyltrimethylen ist. Leider konnte dasselbe wegen Mangel an Material nicht weiter untersucht werden. Um sicher zu sein, dass die Acetylmethyltrimethylencarbonsäure wirklich vorlag, wurde dieselbe in verdünntem Ammoniak gelöst und die Flüssigkeit so lange über Schwefelsäure im Vacuum stehen gelassen, bis sie neutral reagirte. Durch Fällen mit Silbernitrat erhält man das Silbersalz als weisses, amorphes Pulver, das in Wasser etwas löslich ist. Nach dem Auswaschen und Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum wurden folgende Zahlen bei der Analyse erhalten:

Ber. für $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_3\text{Ag}$		Gefunden
Ag	43.38	43.02 pCt.

Schliesslich sage ich Hrn. C. Bernhart, der mich bei dieser Arbeit auf das Eifrigste unterstützt hat, besten Dank.