

Das Chlorhydrat, beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base entstehend, ist stark wasseranziehend, in Alkohol sehr leicht löslich und fällt auf Aetherzusatz daraus in weissen Krystallen nieder, die bei 190° sich allmählich zersetzen.

Das Sulfat bildet sich beim Eindunsten einer Lösung der Base in verdünnter Schwefelsäure als eine zähe Masse, die, im Exsiccator getrocknet, auch fest wird. Das Salz ist sehr zerfliesslich; in Alkohol ist es sehr leicht, in Aether schwer löslich.

553. Ludwig Ramberg: Ueber die optisch-activen Formen der α -Brompropionsäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 19. November.)

Seit einiger Zeit mit der Untersuchung einiger α -Substitutionsderivate der Propionsäure beschäftigt, deren Spaltung durch Krystallisation der Salze mit activen Basen nicht oder nur schwierig gelingen wollte, habe ich mich bemüht, eine einfache und ergiebige Methode zur Darstellung der activen Formen der α -Brompropionsäure ausfindig zu machen, um, von dieser Säure ausgehend, durch Austausch des Halogens gegen andere Radicale möglicher Weise die erwarteten optischen Isomeren zu erhalten. Zwar haben Walden¹⁾, sowie Purdie und Williamson Ester der optisch-activen α -Chlor- und α -Brom-Propionsäure dargestellt; die freien Säuren sind aber meines Wissens noch nicht beschrieben worden. Ausserdem ist die von den erwähnten Forschern benutzte Methode, Austausch des Hydroxyls in den activen Milchsäuren gegen Halogen durch Einwirkung von Phosphorhalogeniden, eine recht unangenehme und immerhin mit erheblichem Materialverlust verbundene Operation.

Durch das in den folgenden Zeilen erwähnte Verfahren gelingt es aber leicht und fast ohne Verlust, wenigstens die linksdrehende α -Brompropionsäure zu erhalten: auch die rechtsdrehende Form kann gleichzeitig fast rein gewonnen werden. Die Spaltung wird durch Krystallisation des Cinchoninsalzes bewirkt: 20g α -Brompropionsäure werden in etwa 500 ccm Wasser von 40–50° gelöst und zur Lösung 20 g Cinchonin in kleinen Portionen unter Schütteln gegeben. Setzt man auf einmal zu viel Cinchonin zu, so scheidet sich eine

¹⁾ Diese Berichte 28, 1287 (1895).

klebrige Masse aus, die sich nur schwierig wieder löst. Die filtrirte Lösung lässt man in einer flachen Schale bei Zimmertemperatur oder in gelinder Wärme verdampfen. Es scheiden sich bald lebhaft glänzende, kurze, dicke Prismen oder Tafeln des Cinchoninsalzes aus. Wenn sich Oeltropfen an der Oberfläche auszuscheiden beginnen, werden die Krystalle von der Mutterlauge getrennt und mit etwas Wasser gewaschen. Man gewinnt etwa 19 g des Salzes.

Die in dieser Weise erhaltenen Krystalle sind das Cinchoninsalz der linksdrehenden α -Brompropionsäure. Die Analysen zeigen, dass das Salz nach der Formel $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 2CO_2H \cdot CHBr \cdot CH_3$ zusammengesetzt ist:

Ber. Br 26.67, N 4.67.

Gef. » 26.86, » 5.19.

Zur Darstellung der freien Säure wurde das Salz mit der berechneten Menge verdünnter Sodalösung versetzt, das Cinchonin abgesaugt, die Lösung mit Schwefelsäure stark angesäuert und mit alkoholfreiem Aether wiederholt ausgeschüttelt. Der Aetherextract wurde dann mit Chlorcalcium entwässert, der Aether abdestillirt und durch den Rückstand ein trockner Luftstrom bis zu constantem Gewicht geleitet. Ich erhielt so eine bewegliche, fast farblose Flüssigkeit, deren Gehalt an Brompropionsäure durch Erwärmen mit Silbernitrat bestimmt und gleich 97.3 pCt. gefunden wurde. Diese Flüssigkeit, die somit fast reine α -Brompropionsäure war, zeigte bei 24° im 1 dm-Rohr eine Drehung von -12.40° und das spec. Gewicht $D_4^{24} = 1.687$, woraus sich unter der Voraussetzung, dass die Verunreinigungen optisch-inactiv waren, für die reine Säure $[\alpha]_D^{24} = -7.55^\circ$ berechnet. Nach drei Monaten war die Drehung ganz unverändert.

Aus der Mutterlauge von der Krystallisation des oben erwähnten Salzes wurde in gleicher Weise die rechtsdrehende Säure isolirt. Es wurde eine Flüssigkeit erhalten, die 97.4 pCt. Brompropionsäure enthielt und bei 20° im 1 dm-Rohr die Drehung $+12.18^\circ$ beim spec. Gewicht $D_4^{20} = 1.681$, woraus $[\alpha]_D^{20} = +7.44^\circ$, somit numerisch nur wenig kleiner, als oben für die Linksform gefunden wurde.

Wegen Mangel an Material habe ich die physikalischen Constanten der völlig reinen activen Formen noch nicht feststellen können; ebensowenig bin ich bis jetzt in der Lage gewesen, das chemische Verhalten derselben näher zu untersuchen. Dass man das Halogen gegen andere Radicale austauschen kann, ohne dass die Activität verloren geht, habe ich indess wenigstens in einem Falle constatirt, indem ich aus der linksdrehenden Säure mit Thiophenolkalium rechtsdrehende Phenylthiomilchsäure erhielt.

Die Untersuchung wird in grösserem Maasstabe fortgesetzt; ich hoffe, bald Näheres über die günstigsten Bedingungen der Spaltung und über die Eigenschaften der activen Säuren mittheilen zu können. Wie oben angedeutet, werde ich die Möglichkeit, aus den activen Brompropionsäuren andere active Körper zu gewinnen, speciell berücksichtigen.

Lund, Universitätslaboratorium, November 1900.

554. Otto Fischer: Notiz über die Aetherificirung von Triphenylcarbinolen durch Alkohole.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 27. November.)

Vor etwa 20 Jahren (Ann. d. Chem. 206, 132) habe ich [die Beobachtung gemacht, dass die Farbbase des Bittermandelölgrüns ausserordentlich leicht ätherificirt wird, so durch Kochen mit Alkohol, ja sogar durch längeres Stehenlassen der alkoholischen Lösung.

Da eine derartige leichte Aetherbildung bei Carbinolgruppen nicht gerade häufig beobachtet wurde, so habe ich neuerdings mit Hrn. Dr. W. Reess einige Versuche darüber angestellt, ob auch andere Alkohole ähnlich wirken, und ferner, ob auch andere Triphenylcarbinolbasen, wie Rosanilin, Methylvioletbase etc., sich ebenso verhalten.

Aetherificirung der Malachitgrünbase.

Methyläther, $C_2H_5ON_2O$.

Die Base wurde in kochendem Holzgeist gelöst und die concentrirte Lösung stehen gelassen. Der Aether schied sich in weissen, sich leicht grün färbenden Blättchen ab, die, mehrere Male aus Holzgeist umkrystallisirt, bei 150—151° schmolzen. Will man die Substanz farblos erhalten, so muss man sie rasch absaugen, mit Holzgeist nachwaschen und sofort über Aetzkali evacuiren. Einmal trocken, hält sich der Körper auch an der Luft längere Zeit unverändert. Eisessig oder andere Säuren spalten die Methoxylgruppe sofort ab unter Bildung der Malachitgrünsalze.

Der Methyläther löst sich sehr leicht in Benzol, schwerer in Ligroin und in Aether.

Ber. N 7.7. Gef. N 7.9.

Der schon beschriebene Aethyläther wird immer erhalten, wenn man die Base mit überschüssigem Aethylalkohol auf Temperaturen von 80—170° erhitzt, am besten unter Druck bei 110—120°.