

Nencki selbst sagt an dem von Kossel citirten Ort (Monatshefte für Chemie 10) auf S. 520:

»Auf Grund der mitgetheilten Resultate bin ich in Uebereinstimmung mit Salkowski (vgl. dessen »Lehre vom Harn«, S. 26) der Ansicht, dass in dem Eiweiss nicht zwei, sondern drei aromatische Gruppen und zwar das Tyrosin, die Phenylamidopropionsäure und die Skatolamidoessigsäure praeformirt sind.«

Ich kann mir wohl ersparen, die von Nencki citirte Stelle meines Buches — sie ist ziemlich umfangreich — hier wörtlich anzuführen.

Nun kann man allerdings im Allgemeinen nicht beanspruchen, dass Ansichten, die in einem Lehrbuch ausgesprochen sind, Berücksichtigung finden; nicht einmal für neue Beobachtungen kann dieser Anspruch erhoben werden. Im vorliegenden Falle ist indessen die Sachlage insofern eine etwas andere, als ja Nencki selbst auf mich hinweist, was Kossel vermuthlich entgangen ist. Ich bin weit entfernt, Kossel hieraus einen Vorwurf machen zu wollen: bei einem derartigen, gross angelegten Vortrag ist es kaum ausführbar, sämtliche citirten Arbeiten noch einmal ad hoc vollständig durchzulesen, andererseits habe ich naturgemäss ein Interesse daran, auf den Thatbestand hinzuweisen.

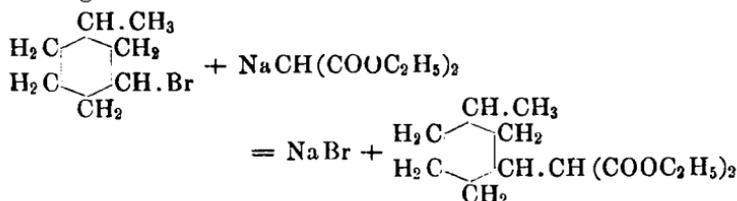
Da mein Buch 1882 erschienen ist, Nencki's Abhandlung 1889, so habe ich bereits 7 Jahre vor Nencki die Ansichten über die aromatischen Gruppen des Eiweissmoleküls ausgesprochen, welche noch jetzt, nach fast 20 Jahren, die herrschenden sind.

### 583. N. Zelinsky und D. Alexandrow:

#### Ueber Methyl-(1)-cyclohexanmalonsäure-(3) und Methyl-(1)-cyclohexanessigsäure-(3).

[Aus dem Laborat. für organ. und analyt. Chemie an der Universität Moskau.]  
(Eingegangen am 14. November 1901.)

Das methylecyclohexanmalonsaure Aethyl bildet sich in ziemlich guten Ausbeuten bei der Einwirkung — unter den gewöhnlichen Bedingungen — von Methyl-(1)-cyclohexanolbromid-(3) auf die alkoholische Lösung des natriummalonsauren Aethyls gemäss folgender Gleichung:



Bei der Ausführung dieser Reaction ist es zweckmässig, die doppelte theoretische Menge des Malonsäureesters anzuwenden. Aus 160 g Malonsäureester, 11.5 g Natrium und 89 g Bromid wurden 54 g des Reactionsproductes gewonnen, die bei der Destillation unter 10–12 mm Druck zwischen 150–154° siedeten. Diese Substanz wurde keiner Reinigung durch weitere Fractionirung unterworfen.

$C_{14}H_{24}O_4$ . Ber. C 65.62, H 9.37.

Gef. » 64.60, » 9.58.

Ohne uns die Aufgabe zu stellen, diesen Ester in vollkommen reinem Zustande zu erhalten, unterwarfen wir 43 g davon der Zersetzung durch ca. 2-stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade mit einer starken alkoholischen Lösung von Aetzkali (29 g). Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches erstarrte das Kaliumsalz der Methylcyclohexanmalonsäure als krystallinische Masse.

Nach der Entfernung des Alkohols wurde aus der wässrigen Lösung des Salzes durch Schwefelsäure die gesuchte Säure als Oel-schicht ausgeschieden; Letztere erstarrte sehr bald in kleinen Krystallen. Die Krystalle wurden abfiltrirt und mit Wasser gewaschen. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser, sowie aus Chloroform lag ihr Schmelzpunkt bei 143–144°.

Diese Krystalle stellen Methyl-(1)-cyclohexanmalonsäure-(3) dar. Sie sind leicht löslich in warmem Wasser, siedendem Chloroform, auch in Alkohol und Aether.

0.1539 g Sbst.: 0.3102 g  $CO_2$ , 0.1054 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{16}O_4$ . Ber. C 60.00, H 8.00.

Gef. » 60.23, » 7.60.

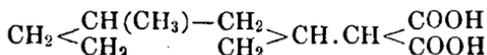
Eine andere Methylcyclohexanmalonsäure, welche in Wasser löslicher ist, wurde in der wässrig-sauren Lösung gefunden. Sie wurde durch Aether extrahirt, nach dessen Entfernung sie sich in zierlichen Krystallsternchen ausschied. Nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform und Benzol schmilzt sie bei 121–122° unter Zersetzung.

0.1114 g Sbst.: 0.2457 g  $CO_2$ , 0.0805 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{16}O_4$ . Ber. C 60.00, H 8.00.

Gef. » 60.14, » 7.98.

Auf Grund dieser Ergebnisse könnte man vorläufig annehmen, dass diese Säuren zwei stereoisomere Formen der Methyl-(1)-cyclohexanmalonsäure-(3) mit folgender Structurformel sind:



Die schwer lösliche Säure mit dem Schmp. 143–144° wurde durch Erhitzen bis 160° in Methyl-(1)-cyclohexanessigsäure-(3) (Hexahydro-*m*-tolylessigsäure) übergeführt. Letztere stellt eine flüssige Substanz mit dem charakteristischen Geruch einer Fettsäure dar. Sdp. 144° bei 19–20 mm Druck.

0.1983 g Subst.: 0.5033 g CO<sub>2</sub>, 0.1863 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 69.25, H 10.25.

Gef. » 69.19, » 10.44.

Spec. Gewicht  $d_{4}^{21^{\circ}} = 0.9827$ ;  $n_D^{21^{\circ}} = 1.4582$ .

Hieraus  $R^2 = 43.37$ . Ber. für C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> = 43.13.

Eine concentrirte Lösung des Ammoniumsalzes dieser Säure giebt Niederschläge mit den Salzen des Baryums, Calciums, Bleis, Quecksilbers und Kupfers.

Bei der Fractionirung des Methylcyclohexanmalonsäureesters wurde in geringer Menge ein Product erhalten, das bei 200—205° (8—10 mm) siedete und der Analyse zufolge dem Di-Methyl-(1)-cyclohexyl-Malonsäureester-(3) von der Formel:



entspricht.

0.1783 g Subst.: 0.4646 g CO<sub>2</sub>, 0.1603 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 71.06, H 9.98.

Gef. » 71.59, » 10.22.

Da das Bromid des Methyl-(1)-cyclohexanols-(3) optisch activ<sup>1)</sup> ist, so konnte man erwarten, dass einige von den hier beschriebenen Derivaten gleichfalls optisch activ sein würden, was sich in der That auch bestätigte.

$[\alpha]_D$  für Methyl-(1)-cyclohexanmalonsäureester-(3) = — 3.94°.

$[\alpha]_D$  für Methyl-(1)-cyclohexanessigsäure-(3) = — 7.26°.

Die weitere Untersuchung der hier beschriebenen Säuren wird von uns fortgesetzt werden.

#### 584. N. Zelinsky: Ueber Isomerisation des Dimethylcyclopropylcarbinols.

[Aus dem Labor. für analyt. und organ. Chemie an der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 16. November 1901.)

Dieser Alkohol wurde unlängst von mir mit Hilfe der Reaction der Magnesiummethyljodid-Verbindung Grignard's<sup>2)</sup> auf Acetotrimethylen erhalten.

Um durch Abspaltung der Elemente des Wassers aus diesem Alkohol zu einem ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit Aethylen-

<sup>1)</sup> Zelinsky, diese Berichte 30, 1534 [1897]; vergl. auch Kondakow und J. Schindelmeiser; Journ. für prakt. Chem. [2] 61, 477.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 2884 [1901].