

mit Fluorescenz. Das darin enthaltene Betain ist aber so unbeständig, dass es schon beim Aufkochen theilweise in Lacton umgelagert wird. Dasselbe findet statt beim allmählichen Eindunsten im Exsiccator; die gelbe Lösung hinterlässt das weisse Lacton (Schmp. 245°). Natronlauge fällt schon in der Kälte ebenfalls allmählich Lacton aus.

Einwirkung von Dimethylsulfat auf das Lacton.
(2 Stdn., 120—140°).

Hierbei entsteht das quartäre Salz des Methylesters, das in Wasser leicht löslich ist und mit Pikrinsäure das charakteristische quartäre Pikrat vom Schmp. 201° (ohne Krystallalkohol) des *N*-methylirten Methylesters giebt.

Genf, Universitätslaboratorium.

154. J. B. Cohen und T. S. Patterson.

Ueber Hrn. W. Marckwald's asymmetrische Synthese der activen Valeriansäure.

(Eingegangen am 2. März 1904).

Im zweiten Heft des laufenden Jahrgangs dieser »Berichte« erschien auf Seite 349 eine Abhandlung des Hrn. Marckwald, in welcher dieser den Anspruch erhebt, die erste asymmetrische Synthese durchgeführt zu haben. Eine nähere Betrachtung seiner Arbeitsweise zeigt jedoch, dass die Bezeichnung der benutzten Methode als »asymmetrische Synthese« nicht einwandfrei ist; da aber der Gegenstand von grosser Wichtigkeit ist, möchten wir auf denselben hier etwas näher eingehen.

In der erwähnten Arbeit bedient sich Marckwald der Methyläthyl-malonsäure. Nun wird diese Säure in wässriger Lösung in Ionen der Formel $\text{CH}_3 > \text{C} < \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COO}^- \end{matrix}$ gespalten, und ein solches Ion kann dann offenbar in zwei optisch verschiedenen Formen auftreten, welche in genau gleicher Menge in der Lösung vorhanden sind. Tritt nun ein anderes Ion, z. B. das des Brucins, in der Lösung auf so wird sich beim Einengen der Lösung dasjenige ausscheiden, welches, unter den obwaltenden Verhältnissen die kleinere Löslichkeit besitzt. Bei dieser Ausscheidung wird das Ionengewicht gestört; und da die in der Lösung anzunehmenden optisch verschiedenen Ionen immer in gleicher Menge vorhanden sein müssen, so wandelt sich ein Theil der zweiten Form in die erstere um, worauf auch bereits Marckwald hingewiesen hat. Der erste — und gleichzeitig der wesent-

liche Theil — der Marckwald'schen Synthese besteht mithin in der Trennung von zwei in der Lösung schon vorhandenen enantiomorphen Ionen mit Hilfe eines activen Radicals. Im Princip ist also dieser Theil der Methode mit einem schon von Pasteur angewandten Verfahren identisch.

Nachdem auf die beschriebene Weise, d. h. durch Krystallisation, ein actives Radical erzeugt worden ist, führt Marckwald dann die Verbindung durch CO_2 -Abspaltung in eine andere über und erhält dadurch nach dem Abspalten des Brucins eine optisch-active Verbindung.

Diese Methode wäre in Wirklichkeit dem folgenden Verfahren vollständig analog: Man spaltet die Traubensäure durch Brucin; reducirt das weniger lösliche Tartrat zu Brucinmalat und verseift das Letztere, wodurch eine active Aepfelsäure erhalten werden müsste.

Um den principiellen Unterschied zwischen Marckwald's Synthese und der von E. Fischer, Cohen und Whiteley, sowie Kipping deutlicher zu machen, brauchen wir nur darauf hinzuweisen, dass die genannten Chemiker sämmtlich versucht haben, ein inactives Radical, welches sich in Verbindung mit einem activen befindet, in ein actives überzuführen.

Bedeutet R ein asymmetrisches Radical, und wird z. B. die Verbindung $\begin{matrix} \text{R} \\ \text{H} \end{matrix} > \text{C} : \text{O}$ in $\begin{matrix} \text{R} \\ \text{H} \end{matrix} > \text{C} < \begin{matrix} \text{CN} \\ \text{OH} \end{matrix}$ übergeführt, so wandelt sich das inactives Radical $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} > \text{C} : \text{O}$ in das active $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} > \text{C} < \begin{matrix} \text{CN} \\ \text{OH} \end{matrix}$ um, während beim Marckwald'schen Process das saure methyl-äthyl-malonsäure Brucin die active Gruppe $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} > \text{C} < \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COO} \end{matrix}$ bereits enthält. Es wird also die eigentliche Activirung schon vor der Kohlendioxyd-Abspaltung bewirkt, und die von Marckwald erwähnte Thatsache, dass die aus dem Brucinsalz schon vor dem Erhitzen abgespaltene Methyl-äthyl-malonsäure sich als inactiv erweisen würde, bildet keinen Beweis dafür, dass die besprochene Synthese im gewöhnlichen Sinne wirklich eine asymmetrische ist.

Könnte man das Drehungsvermögen des sauren methyl-äthyl-malonsäuren Brucins unter Umständen bestimmen, welche eine Dissociation ausschliessen, so sollte dasselbe die Summe zweier Factoren sein, von denen der eine das Drehungsvermögen des Brucinrestes, der andere dagegen das Drehungsvermögen des Malonylrestes darstellt. Die Activität der letzteren Gruppe wird nach dem Obigen durch den Krystallisationsprocess erzeugt.

Es lässt sich diese Frage nun noch von einem anderen Standpunkte aus betrachten. Durch Neutralisation nur der einen Hälfte der Methyl-äthyl-malonsäure mit irgend einer inactiven Base, wie z. B.

Kalilauge, würde man beim Eindampfen, wie auch schon von Marckwald angegeben wird, eine Mischung gleicher Mengen der optisch entgegengesetzt activen Salze:



bezw. deren Racemverbindung erhalten. Es ist nun aber ganz gut möglich, dass unter günstigen Bedingungen diese Salze enantiomorphe Krystalle bilden und sich in diesem Falle von einander leicht trennen lassen werden, wenngleich die Lösung jedes einzelnen Salzes völlig inactiv sein würde. Wenn nun aus jedem einzelnen Salz Kohlendioxyd abgespalten werden könnte, so liesse sich erwarten, dass ein optisch actives Salz der Valeriansäure entstehen würde. Man kann also — mindestens theoretisch — zum gleichen Resultat wie Marckwald gelangen ohne Anwendung irgend eines asymmetrischen Mittels und lediglich unter Benutzung einer anderen Pasteur'schen Methode.

Dass das Marckwald'sche Verfahren sehr sinnreich und interessant ist, wird man trotzdem gern zugeben, und es muss auch anerkannt werden, dass es uns eine Methode zur Erzeugung der activen Valeriansäure darbietet. Eine asymmetrische Synthese im gewöhnlichen Sinne ist es dagegen sicherlich nicht. Als Synthese gehört es zu derselben Kategorie wie die Darstellung der activen Apfelsäure aus Weinsäure, und demgemäss darf es nicht als die erste derartige Synthese beschrieben werden.

The Yorkshire College, Leeds.

155. Hugo Weil: Erwiderung.

(Eingegangen am 1. März 1904.)

In der vor kurzer Zeit erschienenen Abhandlung von W. L. Jennings¹⁾ befindet sich ein Passus bezüglich der Fällung von Fuchsinlösungen durch verdünntes Alkali, den ich nicht unerwidert lassen will. Es heisst da: »Auch die Annahme Hugo Weil's²⁾, dass diese gefärbten Basen aus einem Gemenge von gewöhnlicher Rosanilinbase mit etwas Fuchsin als färbendem Bestandtheil bestehen, wurde durch die Arbeit Gabriel's widerlegt.«

Dazu bemerke ich, dass die angeführte Arbeit Gabriel's im Juni 1899 erschienen ist, als Baccalaureats-These am Polytechnic

¹⁾ Diese Berichte 36, 4022 [1903]. ²⁾ Diese Berichte 33, 3141 [1900].