

376. S. Tijnstra Bz: Ueber die von W. Marckwald ausgeführte asymmetrische Synthese der optisch-activen Valeriansäure.

(Eingegangen am 4. Mai 1905.)

Die von W. Marckwald<sup>1)</sup> bei seiner asymmetrischen Synthese der *l*-Valeriansäure erhaltene schlechte Ausbeute an activer Substanz (ca. 10 pCt. *l*-Valeriansäure) veranlasste mich, zu versuchen, ob durch eine geringe Abänderung nicht eine bessere Ausbeute erzielt werden könnte. Leitender Gedanke hierbei war die Idee, dass die Zersetzung der zweibasischen Säuren, mit beiden Carboxylgruppen an einem Kohlenstoffatom gebunden, vielleicht ein Dissociationsphänomen sei, sodass die Kohlensäure nicht nur durch Erhöhung der Temperatur, sondern auch durch Verminderung des Druckes ausgetrieben werden könnte.

Thatsächlich konnte ich nachweisen, dass z. B. die Methyl-äthylmalonsäure, eine bei 118° schmelzende Substanz, in vacuo schon bei 100° ziemlich schnell Kohlensäure verliert. Diese grosse Geschwindigkeit in vacuo, welche dafür spricht, dass die Erscheinung ein Dissociationsphänomen ist<sup>2)</sup>, erlaubt es nun, das saure Brucinsalz der Methyläthylmalonsäure nicht, wie Marckwald es that, bei 170°, sondern schon bei 120° in kurzer Zeit in vacuo zu zersetzen, wobei das Brucinsalz der Valeriansäure entsteht. Nach Ansäuern und Ueberdestilliren mit Wasserdampf erhielt ich so ein Präparat, das im Decimeterrohr eine Drehung von  $[\alpha]_D^{20} = -4.3^\circ$  zeigte, was 25.8 pCt. *l*-Valeriansäure entspricht<sup>3)</sup>. Durch die niedrigere Temperatur ist also eine Ursache für Atomverschiebungen beseitigt.

Die Bedeutung dieser Verbesserung der Marckwald'schen Synthese, namentlich für weniger stark drehende Substanzen, ist einleuchtend.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 349, 1368 [1904].

<sup>2)</sup> Der einzige Unterschied zwischen diesem Fall und dem klassischen Beispiel des Calciumcarbonats ist, dass es noch niemals gelungen ist, aus einer einbasischen Säure durch Hineinpumpen von Kohlensäure eine zweibasische Säure zu gewinnen. Es kann dies daran liegen, dass wir hier ein falsches Gleichgewicht haben, oder dass die Rückbildung aus den Componenten äusserst langsam erfolgt.

<sup>3)</sup> Auch schon bei 100° verliert das Salz ziemlich schnell Kohlensäure; die Ausbeute, 25.8 pCt., kann also noch gesteigert werden.