

Wir setzen diese Versuche nach verschiedenen, in der Einleitung zum Teil schon angedeuteten Richtungen fort und denken, bei der Beschreibung der weiteren von uns gewonnenen Resultate auf ihre Deutung eingehender zurückzukommen.

728. Emil Fischer: Über optisch-aktives Trimethyl- α -propiobetain (α -Homobetain).

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. Dezember 1907.)

Um neues Material zur Beurteilung der »Waldenschen Umkehrung« zu gewinnen ¹⁾, habe ich außer anderen Verwandlungen der aktiven α -Halogenfettsäuren bezw. der Ester ihre Vereinigung mit Trimethylamin untersucht. Nach den grundlegenden Beobachtungen von A. W. Hofmann ²⁾ über die Wechselwirkung von Triäthylamin und Chloressigsäureäthylester findet zuerst eine Vereinigung beider Stoffe zu einem quaternären Ammoniumkörper statt. Aber dieser verwandelt sich, sobald das Halogen durch Silberoxyd entfernt wird, unter Verlust von Alkohol in den ersten Repräsentanten der Betaine. Direkter entstehen solche Körper durch Vereinigung von tertiären Aminen mit Halogenfettsäuren, wie O. Liebreich ³⁾ durch die Bildung von gewöhnlichem Betain aus Chloressigsäure und Trimethylamin zeigte. Die Hofmanusche Methode wurde von J. W. Brühl ⁴⁾ auf den inaktiven α -Chlorpropionsäureester übertragen und so ein Betain $\text{CH}_3\text{.CH} \begin{array}{c} \cdot \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{c} \cdot \\ \text{---} \end{array} \text{CO}$ $\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{.O}$ gewonnen, dem er in Anlehnung an die von P. Griess ⁵⁾ vorgeschlagene Nomenklatur der aromatischen Betaine den Namen Trimethyl- α -propiobetain gab.

Die optisch aktive und zwar linksdrehende Form dieses Körpers habe ich in befriedigender Ausbeute und anscheinend reinem Zustande auf zwei Wegen erhalten; erstens durch direkte Vereinigung von Trimethylamin mit *d*- α -Brompropionsäure in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur und zweitens durch Einwirkung von Jodmethyl auf die alkalische Lösung des *d*-Alanins nach dem Verfahren,

¹⁾ Vergl. diese Berichte **40**, 489 [1907]. ²⁾ Jahresber. f. Chem. **1862**, 333.

³⁾ Diese Berichte **2**, 13 und 167 [1869]; ferner **3**, 161 [1870]. Vergl. Scheibler, diese Berichte **3**, 155 [1870].

⁴⁾ Diese Berichte **8**, 479 [1875] und **9**, 34 [1876].

⁵⁾ Diese Berichte **6**, 585 [1873].

welches P. Griess ¹⁾ für die Verwandlung von Glykokoll in gewöhnliches Betain anwandte. Da dieselbe *d*- α -Brompropionsäure mit Ammoniak *d*-Alanin liefert, da ferner bei der Methylierung des *d*-Alanins eine Umlagerung am asymmetrischen Kohlenstoffatom sehr unwahrscheinlich ist, so darf man aus obigem Resultat den Schluß ziehen, daß die Wirkung des Ammoniaks und des Trimethylamins auf die *d*- α -Brompropionsäure im selben sterischen Sinne verläuft. Daß hierbei keine Waldensche Umkehrung stattfindet, habe ich früher für das Ammoniak sehr wahrscheinlich gemacht ²⁾.

Etwas komplizierter gestaltet sich die Wechselwirkung zwischen Trimethylamin und *d*- α -Brompropionsäureester. Die Addition erfolgt zwar in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur sehr glatt unter Bildung des Körpers $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}[\text{N}(\text{CH}_3)_3 \text{Br}] \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$; aber wenn man das Ende der Reaktion, die einige Tage in Anspruch nimmt, abwartet, so ist das Produkt optisch gänzlich inaktiv und identisch mit dem Präparat, das man bei Anwendung von inaktivem α -Brompropionsäureester erhält. In Wirklichkeit entsteht indessen zuerst ein aktives Additionsprodukt, wovon man sich durch die optische Kontrolle des Vorgangs leicht überzeugen kann. Durch rechtzeitige Unterbrechung der Operation gelingt es auch, ein optisch aktives Salz zu isolieren und daraus ein Betain zu bereiten, welches im selben Sinne dreht wie das aus der freien *d*-Brompropionsäure gewonnene Präparat; nur ist es durch sehr erhebliche Mengen des Racemkörpers verunreinigt. Diese Racemisierung wird, wie besondere Versuche gezeigt haben, bei dem ursprünglichen Additionsprodukt durch die Anwesenheit des überschüssigen Trimethylamins bewirkt. Beachtenswert ist die niedere Temperatur, bei der diese Racemisierung im Laufe mehrerer Stunden stattfindet. Bei den optisch aktiven quaternären Ammoniumsalzen, deren Asymmetrie durch die Bindungsform des 5-wertigen Stickstoffs bedingt ist, hat man öfters Autoracemisation bei niedriger Temperatur beobachtet ³⁾. Aber im vorliegenden Falle ist die Aktivität durch das asymmetrische Kohlenstoffatom verursacht, und man hätte deshalb erwarten sollen, daß die quaternäre Ammoniumverbindung in bezug auf Aktivität ungefähr die gleiche Stabilität besitzen würde wie die Salze des aktiven Alaninesters. Das ist aber nicht der Fall, denn letztere werden in alkoholischer Lösung von Trimethylamin bei gewöhnlicher Temperatur im Laufe von 24 Stunden kaum verändert. Man muß daraus den Schluß ziehen, daß durch die bloße Anwesenheit einer quaternären Ammoniumgruppe

¹⁾ Diese Berichte 8, 1406 [1875]. ²⁾ Diese Berichte 40, 489 [1907].

³⁾ Vergl. Wedekind und Fröhlich, diese Berichte 38, 3933 [1905].
Wedekind, Ztschr. für Elektrochemie 12, 330 [1906].

die Neigung zur Racemisation unter den oben angegebenen Bedingungen erheblich vergrößert wird.

Linksdrehendes Trimethyl- α -propiobetain.

5 g *d*-Brompropionsäure von $\alpha = +42^\circ$ (bereitet aus *l*-Alanin) wurden mit 18.0 g (3 Mol.) einer 33-prozentigen Lösung von Trimethylamin (Kahlbaum) in absolutem Alkohol unter Eiskühlung vermischt. Schon nach 1—2-stündigem Stehen bei 20° begann die Abscheidung von bromwasserstoffsäurem Trimethylamin in großen Krystallen. An einer Probe der Lösung wurde festgestellt, daß die anfängliche ganz geringe Rechtsdrehung schon nach kurzer Zeit in links umschlug, und daß die Linksdrehung dann stetig zunahm, bis nach etwa 4 Tagen der Höhepunkt erreicht war, der sich nach weiterem mehrtägigem Stehen nicht mehr änderte. Demgemäß wurde nach 4 Tagen der Hauptversuch unterbrochen, die alkoholische Lösung mit Wasser verdünnt und unter Zufügung von überschüssigem Baryt bei 15 mm Druck zur Trockne verdampft, um alles Trimethylamin zu entfernen. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, mit Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt und ohne zu filtrieren mit etwas mehr als der berechneten Menge fein gepulvertem Silbersulfat geschüttelt, um das Brom zu entfernen. Nach dem Abfiltrieren des Gemisches von Bromsilber und Bariumsulfat wurde der Rest des Silbers und der Schwefelsäure quantitativ mit Salzsäure und Baryt gefällt und das klare Filtrat im Vakuum völlig verdampft. Gewöhnlich mußte der zurückbleibende Sirup, um ein reines Produkt zu erhalten, noch einmal mit Wasser aufgenommen und in gelinder Wärme mit Tierkohle geschüttelt werden. Die abermals filtrierte Lösung wurde wieder unter vermindertem Druck völlig verdampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen und mit trockenem Äther bis zur Trübung versetzt. Die Abscheidung des Betains erfolgte dann beim starken Kühlen und Reiben in farblosen Blättchen und wurde durch weiteren Zusatz von Äther vervollständigt. Die Ausbeute betrug 3.3 g oder ungefähr 80% der Theorie. Das nur im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknete Produkt verlor beim Erhitzen im Vakuum auf 105° noch 6—7% Wasser und lieferte dann bei der Analyse folgende Zahlen, die in Anbetracht der großen Hygroskopizität der Substanz befriedigend erscheinen.

0.1462 g Sbst.: 0.2923 g CO_2 , 0.1306 g H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$. (Mol.-Gew. 131.1). Ber. C 54.92, H 9.99.

Gef. » 54.53, » 10.00.

Zur Bestimmung des optischen Drehungsvermögens diente eine etwa 10-prozentige wäßrige Lösung.

0.8580 g Sbst. (bei 105° getrocknet). Gesamtgewicht der Lösung 3.6096 g.
 $d_{20}^{20} = 1.013$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 1.95° nach
 links. Demnach:

$$[\alpha]_D^{20} = -19.7^\circ (\pm 0.2).$$

Beim raschen Erhitzen im Capillarrohr zersetzt sich die Substanz
 gegen 242° (korr.) unter Aufschäumen, ohne vorher zu schmelzen.
 Mit Ausnahme der optischen Aktivität hat das Produkt ähnliche Eigen-
 schaften wie das früher auf dem Umweg über den Chlorpropionsäure-
 säureester dargestellte ¹⁾ racemische Homobetain.

Das Aurochlorat, bereitet aus der mit überschüssiger Salzsäure
 versetzten wäßrigen Lösung durch Fällen mit überschüssigem Gold-
 chlorid bei gewöhnlicher Temperatur und Umkrystallisieren aus wenig
 warmer, sehr verdünnter Salzsäure, bildet goldglänzende, dünne Kry-
 stalle, die unter dem Mikroskop wie stark gestreifte Säulen oder auch
 wie stark gefaserte und langgezogene Plättchen erscheinen. Sie haben,
 bei 110° getrocknet, die Zusammensetzung: $C_6H_{13}O_2N.HAuCl_4$ und
 schmelzen beim raschen Erhitzen im Capillarrohr nach vorheriger
 Sinterung ungefähr gegen 259° (korr.) unter lebhafter Zersetzung.

0.2761 g Sbst.: 0.1160 g Au.

$C_6H_{13}O_2N.HAuCl_4$. (Mol.-Gew. 471.1.) Ber. Au 41.86. Gef. Au 42.0.

Eine zweite Form des Aurochlorats erhält man durch Krystalli-
 sation aus warmem Wasser. Diese bildet ein hellgelbes Pulver, das
 aus mikroskopisch kleinen, kurzen Nadelchen, die manchmal zu Kreuzen
 oder sechsarmigen Sternen verwachsen sind, besteht. Beim raschen Er-
 hitzen schmilzt es gegen 226° (korr.) ebenfalls unter lebhafter Zer-
 setzung. Nach dem Trocknen bei 110° hat es die gleiche Zusammen-
 setzung wie das erste Salz.

0.2080 g Sbst.: 0.0842 g Au.

$C_6H_{13}O_2N.HAuCl_4$. Ber. Au 41.86. Gef. Au 41.48.

Durch Umkrystallisieren aus warmer, sehr verdünnter Salzsäure
 (1—2-prozentig) läßt sich dieses Salz in das erste ebenso leicht zu-
 rückverwandeln, wie es aus jenem durch Krystallisation aus Wasser
 entsteht.

Beide Salze verlieren, nachdem sie 12 Stunden an der Luft ge-
 trocknet sind, beim Erhitzen auf 110° nur 1—2 % an Gewicht. Der
 Unterschied zwischen ihnen scheint also nicht durch Krystallwasser
 bedingt zu sein, sondern mehr auf Dimorphie resp. Isomerie zu be-
 ruhen, und die Verhältnisse erinnern an die Existenz von 2 Auro-
 chloraten des gewöhnlichen Betains, die ebenfalls die gleiche Zusammen-
 setzung, aber verschiedenen Schmelzpunkt und verschiedene Krystall-

¹⁾ Brühl, diese Berichte 9, 37 [1876].

form besitzen; nur kommt im letzten Falle noch ein drittes Präparat hinzu, ein aus Wasser krystallisierendes Salz, das sich durch den niedrigeren Goldgehalt von den beiden anderen unterscheidet¹⁾.

Rückverwandlung des Aurochlorats in das aktive
Trimethyl- α -propiobetain.

Um zu prüfen, ob das Goldsalz wirklich ein Derivat des aktiven Betains sei, wurden 2.5 g des bei 110° getrockneten Präparats in lauwarmem Wasser gelöst, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat nach dem Einengen auf ca. 50 ccm zur Entfernung des Chlors mit überschüssigem Silberoxyd geschüttelt. Aus dem Filtrat wurde das gelöste Silber quantitativ mit Salzsäure, dann eine kleine Menge Schwefelsäure quantitativ mit Baryt gefällt und das Filtrat nach dem völligen Klären mit Tierkohle in gelinder Wärme unter vermindertem Druck verdampft. Aus dem Rückstand konnten durch Lösen in Alkohol und Fällen mit trockenem Äther 0.5 g reines Homobetain (72 % der Theorie) gewonnen werden.

Die optische Untersuchung ergab, daß das Drehungsvermögen dieser Substanz noch ein wenig höher war, als bei dem ursprünglichen, zur Bereitung des Goldsalzes verwendeten Präparat.

0.3953 g Subst. (bei 105° getrocknet) gelöst in Wasser. Gesamtgewicht der Lösung 3.9938 g. $d^{20} = 1.015$. Drehung im 1 cm-Rohr bei 19° und Natriumlicht 2.02° (± 0.02) nach links. Demnach:

$$[\alpha]_D^{19} = -20.1^\circ (\pm 0.2).$$

Bildung des linksdrehenden Trimethyl- α -propiobetains
aus *d*-Alanin.

2 g *d*-Alanin wurden in 24.5 ccm ($1\frac{1}{10}$ Mol.) reiner Normalnatronlauge gelöst und mit 3.5 g ($1\frac{1}{10}$ Mol.) Jodmethyl geschüttelt. Um die Löslichkeit des Jodmethyls zu erhöhen, wurden 5 ccm Methylalkohol hinzugefügt. Nach etwa 4 Stunden war klare Lösung eingetreten; es wurden daher wieder 3.5 g Jodmethyl und 8.2 ccm 3-fach-*n*. Natronlauge zugefügt und nach weiteren 5 Stunden nochmals die gleiche Menge von beiden Agenzien zugegeben. Nach 20 Stunden war die Methylierung beendet. Die Lösung wurde mit farbloser Jodwasserstoffsäure schwach angesäuert, unter vermindertem Druck das überschüssige Jodmethyl und der Methylalkohol verjagt, mit Wasser verdünnt und durch Schütteln mit fein gepulvertem Silbersulfat die Jodwasserstoffsäure quantitativ entfernt. Nachdem die kleine Menge freier

¹⁾ Vergl. E. Fischer, diese Berichte 35, 1593 [1902] und R. Willstätter, diese Berichte 35, 2700 [1902].

Schwefelsäure durch Barythydrat genau neutralisiert war, wurde die gegen Lackmus neutrale Lösung filtriert, im Vakuum stark eingeeengt und schließlich mit der 4—5-fachen Menge Alkohol versetzt. Das abgeschiedene Natriumsulfat wurde abgesaugt und aus dem Filtrat das Betain wie im vorher beschriebenen Falle durch Abdampfen, Aufnehmen mit Alkohol und Fällen mit Äther isoliert. Die Ausbeute betrug etwa 2 g.

Das Produkt mußte zur völligen Reinigung in lauwärmer, wäßriger Lösung mit Tierkohle behandelt werden und gab dann nach dem Trocknen im Vakuum bei 105° bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1809 g Sbst.: 0.5621 g CO₂, 0.1604 g H₂O.

C₆H₁₃O₇N. Ber. C 54.92, H 9.99.

Gef. » 54.59, » 9.92.

Zur Bestimmung des optischen Drehungsvermögens diente eine etwa 9-prozentige, wäßrige Lösung.

0.3186 g Sbst. bei 105° getrocknet. Gesamtgewicht der Lösung 3.6517 g. $d_{20}^{20} = 1.01$. Drehung im 1-dcm-Rohr bei 19° und Natriumlicht 1.69° (± 0.02) nach links. Demnach:

$$[\alpha]_D^{19} = -19.2^\circ (\pm 0.2),$$

mithin nur wenig niedriger als der zuvor angegebene Wert.

Auch das Goldsalz zeigte dieselben Eigenschaften und Zusammensetzung wie das zuvor beschriebene.

0.2745 g Sbst.: 0.1151 g Au.

C₆H₁₃O₇N.HAuCl₄. Ber. Au 41.86. Gef. Au 41.93.

Einwirkung von Trimethylamin auf *d*- α -Brompropionsäureäthylester.

2 g *d*-Brompropionsäureäthylester ($\alpha = +43^\circ$) wurden mit 3 g (1.5 Mol.) einer 33-proz. Lösung von Trimethylamin in absolutem Alkohol gemischt und bei ca. 20° aufbewahrt. Im 1-dcm-Rohr zeigte diese Mischung unmittelbar nach der Bereitung eine Drehung von +11.2°. Schon nach $\frac{1}{2}$ Stunde war die Drehung auf +10.5° und nach $6\frac{1}{4}$ Stunden auf 0° gefallen, stieg dann aber, allerdings viel langsamer nach links an. Nach 9—10 Stunden war der Höhepunkt der Linksdrehung mit -0.68° erreicht. Von da an fiel die Drehung in 12 Stunden auf -0.18° und dann langsam auf 0°. Gleichzeitig war auch die Abspaltung des organisch gebundenen Broms beendet. Auf Zusatz von 100 ccm Äther fiel das entstandene Bromid des Trimethylaminopropionsäureäthylesters sofort krystallinisch in fast quantitativer Ausbeute aus. Durch Lösen in etwa der vierfachen Menge absolutem Alkohol und allmählichen Zusatz von trockenem Äther ließ sich das Produkt leicht in rein weißen, großen, an der Luft sehr zerfließlichen Nadeln erhalten, die bei 150—151° (korr.) ohne Zer-

setzung schmelzen und in Wasser spielend löslich sind. Die optische Untersuchung sowohl in wäßriger wie in alkoholischer Lösung ergab, daß das Salz völlig inaktiv war.

Zum Vergleich wurde das racemische Salz aus inaktivem α -Brompropionester und Trimethylamin hergestellt und kein Unterschied beider Präparate beobachtet. Das Bromid krystallisiert aus alkoholischer Lösung bei Zusatz von Äther in großen, farblosen, ganz dünnen Prismen, die bei 150—151° (korr.) schmelzen und nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd den der Formel $\text{CH}_3\text{.CH}[\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}]\text{.COOC}_2\text{H}_5$ entsprechenden Bromgehalt zeigten.

0.3132 g Sbst.: 12.95 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 .

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2\text{NBr}$ (240.1). Ber. Br 33.30. Gef. Br 33.06.

Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich. Zur Bereitung des Goldsalzes wurde die wäßrige Lösung mit Silberchlorid geschüttelt und das Filtrat mit etwas Salzsäure und dann mit Goldchlorid versetzt. Das Aurochlorat fiel als gelber krystallinischer Niederschlag aus und wurde aus ziemlich viel warmem Wasser oder sehr verdünnter Salzsäure umkrystallisiert. Selbstverständlich ist hierbei längeres Erhitzen wegen der Gefahr der Verseifung zu vermeiden. In beiden Fällen entstand dasselbe Salz, das in gelben, sehr dünnen, eigenartig gezackten Blättchen vom Schmp. 96—97° (korr.) krystallisiert. Für die Analyse wurde es im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0.1994 g Sbst.: 0.0790 g Au.

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N.AuCl}_4$ (499.1). Ber. Au 39.51. Gef. Au 39.62.

Aus dem Bromid wurde noch durch Behandeln mit Silberoxyd in wäßriger Lösung das inaktive Trimethyl- α -propiobetain bereitet, welches schon von Brühl aus dem α -Chlorpropionester dargestellt worden ist. In Ergänzung seiner Angaben kann ich anführen, daß auch hier das Aurochlorat in zwei verschiedenen Formen auftritt, je nachdem man aus Wasser oder ganz verdünnter Salzsäure umkrystallisiert. Sie sind den beiden Modifikationen des aktiven Goldsalzes sowohl im Schmelzpunkt wie in der Art der Krystallisation sehr ähnlich.

Um die Racemisation des bromwasserstoffsäuren Trimethylaminopropionsäureesters wenigstens teilweise zu verhindern, wurde bei einem zweiten Versuch das alkoholische Gemisch von Trimethylamin und *d*-Brompropionester schon nach 5 $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen bei 20° mit Äther gefällt und das abgeschiedene Salz durch Lösen in Alkohol und abermalige Fällung mit Äther gereinigt. Nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd zeigte das Salz ebenfalls den der Formel $\text{CH}_3\text{.CH}[\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}]\text{.COOC}_2\text{H}_5$ entsprechenden Bromgehalt.

0.2162 g Sbst.: 8.9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 .

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2\text{NBr}$ (240.1). Ber. Br 33.30. Gef. Br 32.92.

Für die optische Untersuchung diente die Lösung in absolutem Alkohol.

0.3170 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 3.474 g. $d_{20}^{20} = 0.823$. Drehung im 1-dcm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 0.48° nach links. Demnach:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -6.4^\circ.$$

Ein anderes, ähnlich dargestelltes Präparat hatte die spez. Drehung $[\alpha]_{\text{D}} = -8.1^\circ$.

Das aus diesem Salz durch Silberoxyd bereitete Betain zeigte ebenfalls noch eine allerdings recht schwache Linksdrehung.

0.2881 g Sbst. gelöst in Wasser. Gesamtgewicht der Lösung 3.6757 g. $d_{20}^{20} = 1.01$. Drehung im 1 dcm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 0.25° nach links. Mithin:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -3.2^\circ.$$

Aber die Drehung ist im selben Sinne, wie bei dem oben beschriebenen, anscheinend reinen, optisch-aktiven Trimethyl- α -propio-betain. Da die Drehung quantitativ nur $\frac{1}{6}$ des richtigen Wertes beträgt, so muß man annehmen, daß das so erhaltene Betain zu etwa $\frac{5}{6}$ racemisiert war, und sehr wahrscheinlich gilt das schon für das Bromid des Esters, aus dem es bereitet wurde.

Um die Verbindung übrigens noch näher als Homobetain zu charakterisieren, wurde das Goldsalz bereitet; nach dem Umkrystallisieren aus warmer sehr verdünnter Salzsäure und Trocknen bei 110° schmolz es beim raschen Erhitzen unter Zersetzung gegen 259° (korr.)

0.2761 g Sbst.: 0.1158 g Au.

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N.HAuCl}_4$ (471.1). Ber. Au 41.86. Gef. Au 41.94.

Wie schon erwähnt, wird die Racemisation des bromwasserstoffsauren Trimethylaminopropionesters durch freies Trimethylamin leicht bewirkt.

Für den Versuch diente ein Präparat, das in alkoholischer Lösung die spez. Drehung -8.1° zeigte.

0.68 g des Salzes wurden in Alkohol gelöst und mit der äquimolekularen Menge Trimethylamin, ebenfalls in alkoholischer Lösung, versetzt. Das Gesamtgewicht der Lösung betrug 3.64 g. Sie drehte gleich nach der Bereitung 1.19° nach links. Nach 1-stündigem Stehen bei 20° war die Drehung schon auf -0.36° zurück gegangen, und nach 5 Stunden betrug sie nur noch -0.03° . Die Racemisation war also nach dieser Zeit schon nahezu vollständig.

Im Gegensatz dazu sind die Salze des *d*-Alaninesters in alkoholischer Lösung gegen Trimethylamin recht beständig.

1.5 g salzsaurer kristallisierter *D*-Alaninester wurden mit 4.3 g einer 33-proz. alkoholischen Lösung von Trimethylamin (entsprechend 2.5 Mol. der Base) übergossen und ungefähr noch das gleiche Volumen Alkohol hinzugegeben, bis klare Lösung eintrat. Nachdem die Flüssigkeit 24 Stunden bei Zimmertemperatur gestanden hatte, verdampfte man sie unter vermindertem Druck, um Trimethylamin und Alkohol zu entfernen, und verdampfte den Rückstand mehrmals in einer Platinschale mit Salzsäure auf dem Wasserbade, um den Alaninester zu verseifen. Der kristallinische Rückstand, der 1.2 g salzsaures Alanin enthalten mußte, wurde in 10.8 g Wasser gelöst, so daß die Lösung 10-prozentig war. Sie drehte im 1-dcm-Rohr 1° nach rechts. Mithin war keine nennenswerte Racemisation des Alaninesters unter den obigen Bedingungen eingetreten.

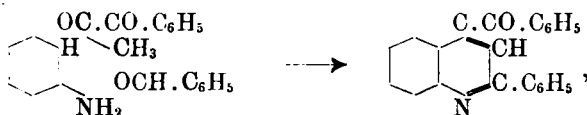
Schließlich sage ich Hrn. Dr. Walter Axhausen für die wertvolle Hilfe bei diesen Versuchen besten Dank.

**729. W. Borsche und J. Camper Titsingh:
Über die Synthese von Pyrrol- und Piperazin-derivaten
aus den drei Nitro-anilinen.**

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 12. Dezember 1907.)

Im Verlauf einer noch nicht abgeschlossenen Untersuchung, die die Darstellung von Cinchoninsäureketonen aus *o*-Diketonen mit der Atomgruppierung $\text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, Aldehyden und primären aromatischen Basen mit Hilfe einer Reaktionsfolge analog der bekannten Döbnerschen Synthese α -substituierter Cinchoninsäuren zum Ziele hatte:



fanden wir, daß die drei isomeren Nitroaniline sich ganz anders verhielten wie die übrigen angewandten Amine. Wir sahen uns dadurch veranlaßt, das Verhalten der Nitroaniline bei der Döbnerschen α -Alkylicinchoninsäuresynthese selbst zu untersuchen, und haben dann, da sich hier ebenfalls unerwartete Resultate ergaben ¹⁾, unsere Versuche auch auf einige durchsichtiger verlaufende Synthesen hetero-

¹⁾ Über diese hoffen wir demnächst in anderem Zusammenhange berichten zu können.