

Das Nitro-nitroso-derivat wurde in mehreren Portionen aus je 2 g Base in 50 ccm 10-prozentiger Salzsäure und 2 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser unter Eiskühlung dargestellt. Die alsbald bemerkbare Reaktion ist nach einstündigem Stehen beendet. Das ausgefallene gelbe Produkt wird aus Alkohol umkrystallisiert, ließ sich aber selbst bei wiederholtem Umlösen nicht in einwandfrei einheitlichen Krystallen erhalten. Der Schmelzpunkt lag unscharf bei 170°, und nach dem zu hohen Kohlenstoffgehalt der Analyse könnte es scheinen, als hafte der Substanz trotz der vorsichtigen Darstellung hartnäckig etwas unveränderte Base an.

0.1151 g Sbst.: 0.2192 g CO₂, 0.0542 g H₂O. — 0.1176 g Sbst.: 0.0541 g H₂O. — 0.1439 g Sbst.: 17.8 ccm N (17°, 766 mm). — 0.1775 g Sbst. mit Soda-Salpeter: 0.1110 g BaSO₄.

C₁₆H₁₈N₄SO₄. Ber. C 50.74, H 4.79, N 14.84, S 8.47.

Gef. » 51.94, » 5.27, » 14.68, » 8.59.

Die Neigung zur Salzbildung ist geringer als bei der ursprünglichen Base.

Der Badischen Anilin- & Sodafabrik sagen wir für die liberale Überlassung von Rongalit unseren verbindlichsten Dank.

543. S. P. L. Sørensen: Über Allyl-hippursäure, ein bequemes Material zur Darstellung von γ, δ -disubstituierten α -Amino-*n*-valeriansäuren.

(Vorläufige Mitteilung.)

[Aus dem Carlsberg-Laboratorium, Kopenhagen.]

(Eingegangen am 7. Oktober 1908.)

Anlässlich einer in dem letzten Hefte dieser Berichte (S. 2728) erschienenen Abhandlung von Emil Fischer und Adolf Krämer: »Versuche zur Darstellung der α -Amino- γ, δ -dioxy-valeriansäure«, halte ich es für richtig, über Versuche in ähnlicher Richtung gleich in aller Kürze zu berichten, da es mir voraussichtlich erst nach einigen Monaten möglich sein wird, diese schon seit einiger Zeit angestellten Versuche wieder aufzunehmen.

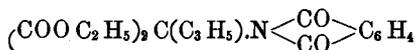
Am Schlusse meiner 1905 veröffentlichten, von E. Fischer und A. Krämer zitierten Abhandlung über die Darstellung von α -Amino- δ -oxy-valeriansäure habe ich die folgende Methode zur Darstellung von α -Amino- γ, δ -dioxy-valeriansäure skizziert¹⁾. Allyl-

¹⁾ Compt. rend. des trav. du lab. de Carlsberg 6, 192 [1905]; Ztschr. f. physiol. Chem. 44, 454 [1905].

phthalimido-malonester, der in vorzüglicher Ausbeute aus Natriumphthalimido-malonester und Allyljodid gewonnen werden kann, gibt mit Brom ein Dibrom-Additionsprodukt, welches durch Kochen mit Kaliumacetatlösung und nachfolgende Spaltung mit Natronlauge und schließlich mit Salzsäure höchst wahrscheinlich die gesuchte α -Amino- γ , δ -dioxy-valeriansäure liefern wird. Ich machte ebenfalls damals auf die Möglichkeit aufmerksam, daß wie die α -Amino- δ -oxy-valeriansäure in das Prolin, so auch die α -Amino- γ , δ -dioxy-valeriansäure in das Oxy-prolin umgewandelt werden könnte.

Bei der weiteren Ausarbeitung dieser Methode hat es sich, namentlich mit Hinblick auf die zwei asymmetrischen Kohlenstoffatome in dem Molekül der α -Amino- γ , δ -valeriansäure, als zweckmäßig erwiesen, den Allyl-phthalimido-malonester in Allyl-hippursäure umzuwandeln, dann diese letztere in die beiden optisch aktiven Formen zu trennen und nun erst das Brom hinzuzuaddieren.

Die Hauptzüge des Verfahrens zur Darstellung von Allyl-hippursäure gestalten sich dann wie folgt: Aus Natriumphthalimid-malonester, $(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{Na})\cdot\text{N}\langle\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix}\rangle\text{C}_6\text{H}_4$, und Allyljodid wird auf die schon öfters beschriebene Weise¹⁾ Allyl-phthalimido-malonester,



bereitet. Das ölige Reaktionsprodukt konnte anfänglich nicht zur Krystallisation gebracht werden. Nachdem aber die Verbindung einmal krystallinisch erhalten worden war, hat es später niemals Schwierigkeiten geboten, sie durch Umlösen in passender Weise aus verdünntem Alkohol in einer Ausbeute von 80% der berechneten und in ganz reinem Zustande zu erhalten. Der Allyl-phthalimido-malonester krystallisiert in dicken, vier- und sechsseitigen Prismen, welche oft mit Pyramiden kombiniert sind; er schmilzt bei 61.5—62° (Bloc Maquenne).

Wird der Allyl-phthalimido-malonester auf die übliche Weise²⁾ durch Natronlauge verseift und die gebildete dreibasische Allylphthalaminsäure-malonsäure, $(\text{COOH})_2\text{C}(\text{C}_3\text{H}_5)\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOH}$ durch Eindampfen mit Salzsäure zersetzt, so hat man nach Beseitigung des Kochsalzes durch 33-proz. Salzsäure und Ausschütteln mit Äther, um den letzten Rest der Phthalsäure zu entfernen, eine Lösung von salzsaurem Allyl-glycin, welche bei Benzoylierung in alkalischer

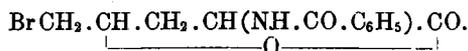
¹⁾ Compt. rend. du lab. de Carlsberg 6, 10 [1902]; 6, 187 [1905]; Ztschr. f. physiol. Chem. 44, 454 [1905].

²⁾ Siehe z. B. Compt. rend. du lab. de Carlsberg 6, 24, [1902].

Lösung die *racem.* Allyl-hippursäure, $\text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{COOH}$ liefert. Die Allyl-hippuräure ist ebenso wie Benzoesäure in Äther löslich, Petroläther dagegen löst nur die Benzoesäure; zur völligen Reinigung kann die Allyl-hippursäure aus Benzol umgelöst werden, sie scheidet sich dann in glänzenden, ganz dünnen, schön entwickelten, rhomboidalen, fast rektangulären Blättchen aus, welche bei $107\text{--}107.5^\circ$ (Bl. M.) schmelzen. Die Ausbeute betrug 85% der aus dem verwendeten Allyl-phthalimido-malonester als Ausgangsmaterial berechneten Menge. Auf diese Weise hat Herr S. Palitzsch un-
schwer 500 g *racem.* Allyl-hippursäure dargestellt.

Die *racem.* Allyl-hippursäure enthält nur ein asymmetrisches Kohlenstoffatom. erst bei Addition von Brom wird ein zweites gebildet. Hiermit übereinstimmend ist es mir, wenn auch erst nach großer Mühe, gelungen, die *racem.* Allyl-hippursäure in die optisch aktiven Formen zu spalten, indem das Brucinsalz der linksdrehenden und das Chinidinsalz der rechtsdrehenden Modifikation ziemlich schwer löslich sind. Es ist sehr schwierig gewesen, diese Salze zum ersten Mal krystallinisch zu erhalten; nachdem aber dies einmal gelungen war, konnte das Auskrystallisieren immer leicht durch Impfen eingeleitet werden. Aus den durch Umlösen gereinigten Salzen lassen sich die aktiven Allyl-hippursäuren leicht wiedergewinnen durch Fällung des Alkaloids mit Natronlauge (der letzte Rest des Alkaloids wird aus der alkalischen Lösung mit Chloroform extrahiert), Ansäuern mit Salzsäure und Ausschütteln der Allyl-hippursäuren mittels Chloroform.

In Chloroform gelöst, nimmt die Allyl-hippursäure bei Zimmer-
temperatur glatt und quantitativ zwei Atome Brom auf, unter Bildung der α -Benzoylamino- γ,δ -dibrom-valeriansäure, $\text{BrCH}_2\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{COOH}$. Diese Verbindung, welche bis jetzt nur öligtig dargestellt werden konnte, spaltet, wie zu erwarten war, ziemlich leicht Bromwasserstoff ab, unter Bildung des krystallinischen, bromhaltigen Lactons,



Es ist leicht ersichtlich, daß die beiden letzten hier erwähnten Verbindungen vorzügliche Ausgangssubstanzen für die Darstellung nicht nur der α -Amino- γ,δ -dioxy-valeriansäure, sondern auch anderer γ,δ -disubstituierte α -Aminovaleriansäuren bilden. Es handelt sich hier um ganz einfache Umsetzungen, die höchstens Wasserbadwärme erfordern; verwendet man die optisch aktiven Allyl-hippursäuren als Bromierungsmaterial, so scheint die Synthese, z. B. von allen

vier optisch aktiven α -Amino- γ , δ -dioxy-valeriansäuren, sich ziemlich einfach zu gestalten.

Es ist meine Absicht, sobald ich dazu Zeit erübrigen kann, die hier erwähnten Synthesen weiter zu verfolgen; die ausführliche Beschreibung der Versuche wird demnächst in den »Comptes rendus des travaux du laboratoire de Carlsberg« erscheinen.

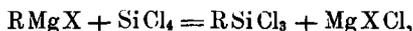
544. Wilhelm Melzer:

Über Siliconsäuren¹⁾ und einige ihrer Derivate.

(Eingegangen am 6. Oktober 1908.)

Die im Folgenden beschriebenen Versuche sind auf Anregung des Hrn. Geheimrats Prof. Dr. Ladenburg im Chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt worden.

Es handelt sich dabei um organische Siliciumverbindungen, welche durch die Einwirkung von Magnesiumhalogenalkylen auf Siliciumtetrachlorid dargestellt wurden. Läßt man ein Mol. der Magnesiumverbindung auf ein Mol. Siliciumtetrachlorid wirken, so bilden sich gemäß der Formel:



(worin R ein Alkyl, X ein Halogen bedeutet) Siliciumalkyltrichloride. Diese wurden durch Wasser in die entsprechenden Siliconsäuren vom Typus $R.SiOOH$ und durch Alkohol in Orthosiliconsäureester vom Typus $R.Si(OC_2H_5)_2$ übergeführt. Beim Arbeiten, hauptsächlich mit den Chloriden, mußte jede Spur von Feuchtigkeit sorgfältig ferngehalten werden; so mußte auch der zur Arbeit verwendete Äther absolut trocken sein.

Große Schwierigkeiten bereitete bei einigen der Verbindungen die Ausführung der Elementaranalyse, da trotz hohen Erhitzens im Sauerstoffstrom immer etwas Kohlenstoff unverbrannt blieb. Jedoch gelang es schließlich bei der Verbrennung mit Bleichromat zufriedenstellende Resultate zu erhalten.

Silicium-propyl-trichlorid, $C_3H_7.SiCl_3$.

Zu 16.2 g Magnesiumspänen wurden 82 g in Äther gelöstes *n*-Propylbromid portionsweise zugegeben, wobei jedesmal heftige Reaktion eintrat, so daß stark gekühlt werden mußte. Nachdem zur völligen Beendigung der Umsetzung kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt worden war, wurde das Reaktionsprodukt zu 113.5 g in ca.

¹⁾ Ladenburg, Ann. d. Chem. 173, 151.