

lung erfolgt¹⁾, keine Wasserstoffsperoxydbildung eintreten würde. Tatsächlich blieb auch, als die obigen Versuche unter den sonst gleichen Bedingungen nur unter Verwendung einer Nickelanode (Draht von 1 mm Durchmesser und 1 cm Länge) wiederholt wurden, die Bildung von Wasserstoffsperoxyd aus. Auch eine Gelbfärbung der Anodenlösung (Bildung von ozonsaurem Kalium) war hierbei nicht zu beobachten. Es steht dies mit der von Coehn²⁾ beobachteten Erscheinung in Einklang, daß an Nickelelektroden, dem Bildungspotential von Ozon von 1.67 V entsprechend²⁾, keine Ozonentwicklung stattfindet.

441. Emil Fischer und Erich Flatau:
Optisch aktive Propyl-isopropyl-cyan-essigsäure³⁾.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 31. Juli 1909.)

Die bekannte Hypothese von Guye und Crum Brown, daß die optische Aktivität von der Größe der Differenz der am asymmetrischen Kohlenstoffatom haftenden Gruppen abhängig sei, ist vielfach diskutiert worden.

Besondere Aufmerksamkeit hat man dabei dem Gewicht der Substituenten geschenkt. Daß diese ausschlaggebend für die Stärke der Drehung sei, wie ursprünglich vermutet wurde, ist nach den bisherigen Beobachtungen allerdings nicht mehr anzunehmen.

Da aber doch in vielen Fällen ein Zusammenhang von Drehung und Gewicht der Gruppen unverkennbar ist, so kommt Hr. J. H. van't Hoff in der neuesten dritten Auflage seines bekannten Werkes: »Die Lagerung der Atome im Raume, 1908«, S. 97 zu dem Schlusse, daß es wünschenswert sei, die Frage an einem ganz einfachen Beispiel, wie der Propyl-isopropyl-essigsäure zu untersuchen, weil hier Komplikationen wegfallen, die bei anderen Isomeren durch Verschiedenheit des Molekulargewichts und dergleichen entstehen können. Wir haben nun einen derartigen Fall in der Propyl-isopropyl-cyan-essigsäure, die leichter als die cyanfreie Verbindung darzustellen ist, untersuchen können. Sie läßt sich durch das

¹⁾ Coehn und Osaka, Ztschr. f. anorg. Chem. **34**, 86 [1903].

²⁾ Gräfenberg, Ztschr. f. Elektrochem. **8**, 297 [1902].

³⁾ Vorgelegt der Berliner Akademie am 8. Juli 1909. Siehe Sitzungsberichte **34**, 876.

Brucinsalz und Morphinsalz in die aktiven Komponenten spalten. Wir glauben, die rechtsdrehende Säure, deren Brucinsalz schwer löslich ist, optisch rein erhalten zu haben. Wegen des hohen Schmelzpunktes konnten wir ihr Drehungsvermögen nur in Lösung untersuchen. Es schwankt je nach dem Lösungsmittel ziemlich stark. Am größten war es in Toluol, wo $[\alpha]_D = +11.4^\circ$ gefunden wurde. Unter denselben Bedingungen zeigte die aus dem Morphinsalz gewonnene *l*-Säure $[\alpha]_D = -10.5^\circ$. Sie war also noch nicht ganz rein.

Diese Drehung ist im Vergleich zu vielen anderen aliphatischen Verbindungen mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom ziemlich groß. Es folgt daraus, daß die Strukturdivergenz zwischen Propyl und Isopropyl genügt, um eine ziemlich starke Asymmetrie des Moleküls in optischer Beziehung hervorzurufen. Es ist übrigens bekannt, daß das Isopropyl auch bei chemischen Vorgängen einen wesentlich anderen Einfluß als das Propyl ausüben kann. Wir erinnern an die Fälle von sogenannter »sterischer Hinderung« bei Anwesenheit von Isopropyl oder an den Einfluß des Isopropyls bei den Umwandlungen des Valins in Bezug auf die Waldensche Umkehrung¹⁾.

Es wäre deshalb von Interesse, den Gedanken von van't Hoff bei der Butyl-isobutyl-essigsäure oder ihren Derivaten zu prüfen. Vielleicht ist hier seiner Vermutung entsprechend der Unterschied der optischen Antipoden in Bezug auf das Drehungsvermögen viel geringer.

Für die Bereitung der Propyl-isopropyl-cyan-essigsäure haben wir in den Cyanessigesternach dem bekannten Schema zuerst Isopropyl und dann *n*-Propyl eingeführt²⁾. Verwendet man die Alkylbromide, so geht die Reaktion ziemlich glatt vonstatten. Die isolierten Ester zeigten nach der Fraktionierung fast konstante Siedepunkte. Trotzdem halten wir sie nicht für ganz einheitlich, weil bekanntlich bei der Alkylierung von Acetessigestern, Malonestern und Cyanessigestern neben Monoalkyl- stets geringe Mengen von Dialkylverbindungen entstehen, und eine völlige Abtrennung der letzteren durch bloße Fraktionierung kaum möglich ist. Wir haben deshalb die aus dem Propyl-isopropyl-cyan-essigestern durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge entstehende inaktive Propyl-isopropyl-cyan-essigsäure noch einer sorgfältigen Reinigung über das schön krystallisierende Bleisalz unterworfen.

¹⁾ E. Fischer und H. Scheibler, diese Berichte **41**, 889 [1908].

²⁾ Ein Dipropylcyanessigestern, der zwei normale Propylgruppen enthält, ist schon von M. Conrad beschrieben worden. Ann. d. Chem. **340**, 319 [1905].

Isopropyl-cyan-essigsäure-äthylester, $C_3H_7.CH(CN).COOC_2H_5$.

Die Verbindung ist schon von P. Henry kurz beschrieben worden¹⁾. Wir wollen trotzdem unsere Erfahrungen über die Darstellung mitteilen, da wir an Stelle des Jodids das viel billigere Isopropylbromid verwandten.

Zu einer Lösung von 18.8 g Natrium (1.05 Mol.) in 225 g absolutem Alkohol gibt man 88 g Cyanessigäthylester (1 Mol.), wobei sich Natriumcyanessigester ausscheidet. Dazu fügt man 100 g Isopropylbromid (1.05 Mol.), erwärmt die Masse etwa 15 Stunden auf dem Wasserbade, bis das Bromid verschwunden ist, und filtriert nach dem Erkalten von Bromnatrium. Man verjagt den Alkohol zunächst auf dem Wasserbade, schließlich unter vermindertem Druck möglichst vollständig, verdünnt den Rückstand mit etwa der fünffachen Menge Wasser und äthert das sich abscheidende rote Öl aus. Nachdem die ätherische Lösung einige Stunden über Natriumsulfat getrocknet ist, verdampft man den Äther und destilliert das dunkel gefärbte Öl im Vakuum. Bei 14—15 mm Druck geht fast alles von 104—114° über; die Hauptmenge siedet sogar ziemlich konstant bei 107—108°. Das farblose Destillat wog 92 g. Im Kolben blieb nur ein wenig tiefgrün gefärbter Rückstand.

Zur Reinigung wurde das Öl nochmals bei 24—25 mm Druck fraktioniert. Das Thermometer stieg rasch auf 115°. Es wurde ein geringer Vorlauf (3.5 g) abgelassen. Die Hauptfraktion ging darn fast vollständig bei 115—116° über. Bis 118° wurde aufgefangen. Die Ausbeute an Ester betrug jetzt 78 g oder 65 % der Theorie, berechnet auf den angewandten Cyanessigester. Das im Kolben zurückgebliebene Öl destillierte bei 13 mm Druck von 106—114°, davon die Hauptmenge von 106—109° (7.5 g). Für die Analyse wurde ein kleiner Teil der Hauptfraktion nochmals destilliert.

0.1216 g Sbst.: 0.2768 g CO_2 , 0.0960 g H_2O . — 0.1158 g Sbst.: 9.2 ccm N (20°, 761 mm) über 33-prozentiger Kalilauge.

$C_3H_{13}O_2N$ (155.11). Ber. C 61.89, H 8.45, N 9.03.

Gef. » 62.08, » 8.83, » 9.13.

Der Ester ist eine wasserklare Flüssigkeit von schwachem Geruch. Er kochte unter 745 mm Druck bei 218—219° (korr.), während Henry 214° (wahrscheinlich unkorrigiert) angibt.

Propyl-isopropyl-cyan-essigsäureäthylester,
 $(C_3H_7)_2C(CN).COOC_2H_5$.

Zu einer Lösung von 10.9 g Natrium (1.05 Mol.) in 130 g absolutem Alkohol gibt man 70 g Isopropylcyanessigester (1 Mol.), dann zu der klaren, ganz schwach gelb gefärbten Flüssigkeit allmählich 58.3 g *n*-Propylbromid (1.05 Mol.) Das Gemisch erwärmt sich nur

¹⁾ Jahresber. f. Chem. 1889, 638. Bull. Acad. Belg. [3] 18, 679.

sehr schwach. Nach einigen Minuten schon beginnt die Flüssigkeit sich zu trüben. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade erfolgt bald starke Abscheidung von Natriumbromid, während die Lösung sich gelb färbt. Nach 6—7-stündigem Erhitzen wird die rötlich-gelb gefärbte Flüssigkeit vom Bromnatrium abgesaugt und mit Alkohol nachgewaschen. Die Isolierung des Esters geschieht wie beim Isopropylcyanessigester. Das erhaltene rötlich-gelbe Öl wurde bei 13 mm Druck fraktioniert.

Vorlauf 115—116° (1.5 g), Hauptfraktion 116—119° (68 g oder 76 % der Theorie). Fast kein Rückstand.

Bei nochmaliger Fraktionierung der Hauptmenge bei 11—12 mm wurde folgender Siedepunkt beobachtet:

Vorlauf bis 113° (3 g) und Hauptfraktion von 113—114° (64 g).

0.1556 g Sbst.: 0.3811 g CO₂, 0.1333 g H₂O. — 0.2043 g Sbst.: 12.5 ccm N (16.5°, 771 mm) über 33-prozentiger Kalilauge.

C₁₁H₁₉O₂N (197.15). Ber. C 66.95, H 9.71, N 7.11.

Gef. » 66.80, » 9.58, » 7.22.

Der Ester ist ein farbloses Öl von schwachem Geruch und stark bitterem Geschmack. $d^{20} = 0.943$. In kaltem Wasser sehr schwer löslich. In der Hitze löst er sich in merkbarer Menge und beim Erkalten trübt sich die Flüssigkeit. In Alkohol, Äther, Benzol und Petroläther äußerst leicht löslich. Bei 749 mm Druck siedet er bei 242—243° (korr.).

dl-Propyl-isopropyl-cyan-essigsäure, (C₃H₇)₂C(CN).COOH.

Man gibt 60 g Propylisopropylcyanessigester zu einer filtrierten Lösung von 50 g Kalihydrat (fast 3 Mol.) in 50 ccm Wasser und 400 ccm Alkohol und erwärmt die klare Flüssigkeit 4 Stunden am Rückflußkühler. Der Alkohol wird dann unter vermindertem Druck möglichst vollständig verjagt und der Rückstand in etwa 400—500 ccm Wasser gelöst. Eine ganz schwache Trübung der Lösung verschwindet beim Filtrieren nicht. Man versetzt die Flüssigkeit mit einem Gemisch von 150 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 150 ccm Wasser, äthert das sich ausscheidende, fast farblose Öl aus und trocknet die ätherische Lösung über Natriumsulfat. Der Äther wird nach dem Filtrieren verdampft und das Öl fraktioniert. Bei 13—14 mm Druck ging bis etwa 90° noch etwas Alkohol und Wasser über, dann bei 13 mm Druck 3 g Vorlauf bis 168°, schließlich die Hauptfraktion von 168—169.5° in einer Ausbeute von 43 g oder 34 % der Theorie. Im Kolben blieb nur sehr wenig Rückstand. Zur weiteren Reinigung wurde die Säure nach folgender Vorschrift in das Bleisalz verwandelt.

52 g Säure werden in einem heißen Gemisch von 200 ccm Alkohol und 300 ccm Wasser gelöst, 100 g geschlämmtes Bleicarbonat und noch 150 ccm absoluter Alkohol zugegeben. Dann erwärmt man die Masse unter öfterem Umschütteln etwa eine halbe Stunde auf dem Dampfbade. Die sich vom überschüssigen Bleicarbonat schnell absetzende Lösung wird durch ein warmes Faltenfilter gegossen. Beim langsamen Abkühlen erfolgt sehr bald die Krystallisation von feinen, weißen Prismen, die meist zentrisch angeordnet sind. Nach Abkühlen in Eis wird das Bleisalz abgesaugt, mit wenig eiskaltem Alkohol ausgewaschen und bei 100° getrocknet (62 g). Das überschüssige Bleicarbonat wurde noch zweimal mit Alkohol ausgekocht, filtriert und die Lösung mit der Mutterlauge von der ersten Krystallisation stark eingeeengt. Die Ausbeute betrug bei der zweiten Krystallisation 12 g. Gesamtausbeute 74 g oder 89 % der Theorie. Von der ersten Krystallisation wurde eine Bleibestimmung ausgeführt. Dazu war das Salz vorher 4—5 Stunden bei 110° getrocknet.

0.1813 g Sbst.: 0.1015 g PbSO_4 .

$(\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N})_2\text{Pb}$ (543.14). Ber. Pb 38.09. Gef. Pb 38.23.

Für die Gewinnung der freien Säure wurden 58 g Bleisalz der ersten Krystallisation fein zerrieben, in 350 ccm heißem Alkohol gelöst und dazu eine Lösung von 15 g trockenem Natriumcarbonat in 350 ccm heißem Wasser gegeben. Nachdem die Mischung eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt war, setzte sich das Bleicarbonat gut ab, und die klare Lösung enthielt kein Blei mehr. Die heiß filtrierte und unter vermindertem Druck durch Eindampfen von Alkohol befreite Flüssigkeit wurde mit 100 ccm verdünnter Schwefelsäure angesäuert, das ausgeschiedene Öl ausgeäthert, die ätherische Lösung nach dem Trocknen über Natriumsulfat verdampft und das zurückbleibende farblose Öl fraktioniert. Bei 13 mm Druck destillierte nach einem geringen Vorlauf die Säure vollständig bei 168—169°. Die Ausbeute betrug 31 g oder 86 % der Theorie.

Die Säure ist ein wasserklarer, geruchloser, in der Kälte dickflüssiger Sirup. Bei mehrtägigem Stehen in der Kälte erstarrt sie fast vollständig zu einer Krystallmasse, die an den Glaswandungen eisblumenähnlich aussieht. Beachtenswert ist die sehr langsame Krystallisation. Der Schmelzpunkt ist nicht konstant. Der größere Teil schmolz gegen 40°, aber die Beobachtung war erschwert durch die Zähigkeit der Flüssigkeit. Bis 48° war alles geschmolzen.

0.1543 g Sbst.: 0.3620 g CO_2 , 0.1200 g H_2O . — 0.1665 g Sbst.: 0.3895 g CO_2 , 0.1340 g H_2O . — 0.2056 g Sbst.: 14.7 ccm N (16°, 758 mm) über 33-prozentiger Kalilauge.

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ (169.12). Ber. C 63.86, H 8.94, N 8.28.

Gef. » 63.98, 63.80, » 8.70, 9.00, » 8.33.

Die Säure ist in Wasser sehr schwer löslich; auch von Petroläther wird sie nur wenig aufgenommen. Dagegen löst sie sich in allen übrigen gebräuchlichen organischen Solvenzien leicht. Die feste Säure wird in Berührung mit Wasser rasch flüssig. Sie reagiert sauer. In Alkalien und Ammoniak ist sie leicht löslich. Calcium- und Bariumsalz sind ebenfalls in Wasser leicht löslich und krystallisieren ziemlich gut. Das Silbersalz fällt aus der neutralen ammoniakalischen Lösung durch Silbernitrat als farbloser Niederschlag.

Wie aus der Darstellung hervorgeht, ist die Säure gegen Alkali außerordentlich viel beständiger als die Cyanessigsäure selbst. Durch die Anwesenheit der beiden Propylgruppen wird also die Verseifung des Cyans sehr erschwert. Ähnliche Verhältnisse scheinen bei der Diäthylcyanessigsäure zu bestehen¹⁾.

d-Propyl-isopropyl-cyan-essigsäure.

31 g reine inaktive Säure und 73 g wasserfreies Brucin werden in 450 ccm Wasser durch Erwärmen auf dem Dampfbade und schließlich über freier Flamme gelöst und die heiß filtrierte Flüssigkeit langsam abgekühlt. Kann man impfen, so tritt recht bald Krystallisation ein. Nach längerem Stehen im Eisschrank wird die Krystallmasse scharf abgesaugt, mit wenig eiskaltem Wasser ausgewaschen und schließlich gut abgepreßt (42 g). Die Krystalle werden zweimal aus je 150 ccm heißem Wasser unter Zusatz von sehr wenig Tierkohle umkrystallisiert. Die Lösung filtriert man zweckmäßig durch einen Heißwassertrichter, da das Salz schon bei geringer Abkühlung ausfällt. Nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser wird jedesmal scharf abgepreßt. Schließlich wurde nochmals aus 100 ccm Wasser umkrystallisiert und im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet. Die Ausbeute betrug dann 19.5 g. Das Brucinsalz bildet farblose, glänzende Krystalle, die man unter dem Mikroskop als schöne, fast rechtwinklige Tafeln erkennt.

Eine 10-prozentige Lösung des unter 15 mm Druck bei 75° getrockneten Brucinsalzes in Alkohol zeigte

$$\alpha = -0.29^{\circ}.$$

Es schmilzt bei 120° (korr. 121°) zu einer zähen Flüssigkeit. Die getrocknete Substanz nimmt an der Luft sehr rasch Wasser auf.

Zur Gewinnung der freien Säure werden 19 g im Vakuumexsiccator getrocknetes Brucinsalz (entsprechend 18.5 g wasserfreiem Salz) in 300—400 ccm heißem Wasser gelöst, mit 30 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt und das abgeschiedene Öl ausgeäthert. Man schüttelt die ätherische Lösung nochmals mit verdünnter Schwefelsäure, wäscht mit Wasser und trocknet schließlich einige Stunden

¹⁾ Vergl. Conrad und Zart, Ann. d. Chem. **340**, 349 [1905].

über Natriumsulfat. Beim Verdampfen der filtrierten Lösung bleibt ein farbloser Sirup zurück, der beim Reiben bald erstarrt. Die Krystalle wurden im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet (5 g), dann auf der Presse scharf abgepreßt, in einer Reibschale mit etwas trockenem Petroläther verrieben, abgesaugt und mit Petroläther gewaschen. Die Ausbeute betrug 4.4 g oder 79 % der Theorie.

Die Säure schmilzt bei 94—95° (korr.), mithin erheblich höher als die inaktive Form, zu einer farblosen Flüssigkeit.

0.1308 g Sbst.: 0.3067 g CO₂, 0.1073 g H₂O. — 0.1226 g Sbst.: 0.2869 g CO₂, 0.1001 g H₂O. — 0.1670 g Sbst.: 12.2 ccm N (19°, 765 mm) über 33-prozentiger Kalilauge.

C₉H₁₅O₂N (169.12). Ber. C 63.86, H 8.94, N 8.28.
Gef. » 63.95, 63.82, » 9.18, 9.13, » 8.48.

In Berührung mit Wasser verwandelt sich die Säure rasch in ein farbloses Öl. Sie ist in den gewöhnlichen organischen Solvenzien mit Ausnahme des Petroläthers leicht löslich und gleicht auch sonst sehr der inaktiven Verbindung.

Zu folgenden optischen Bestimmungen wurde über Phosphorpentoxyd getrocknetes und destilliertes Toluol als Lösungsmittel verwandt.

I. 0.3448 g Säure. Gesamtgewicht der Lösung 1.6560 g. $d^{20} = 0.896$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 2.15° ($\pm 0.02^\circ$) nach rechts.
Demnach

$$[\alpha]_D^{20} = +11.5^\circ (\pm 0.1^\circ).$$

II. 0.7014 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 6.7186 g. $d^{20} = 0.881$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 1.04° ($\pm 0.02^\circ$) nach rechts.
Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = +11.3^\circ (\pm 0.2^\circ).$$

III. 0.1968 g Säure. Gesamtgewicht der Lösung 2.0062 g. $d^{20} = 0.878$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 0.98° ($\pm 0.02^\circ$) nach rechts.
Demnach

$$[\alpha]_D^{20} = +11.4^\circ (\pm 0.2^\circ).$$

Mikropolarimetrisch haben wir noch für folgende Lösungsmittel die Drehung annähernd ermittelt. Die Werte gelten für 10-prozentige Lösungen bei 20° ohne Berücksichtigung des spezifischen Gewichts.

Reines, thiophenfreies Benzol	$\alpha = +0.72^\circ$
Xylol	$\alpha = +1.21^\circ$
Cymol	$\alpha = +1.01^\circ$
Brombenzol	$\alpha = +1.52^\circ$
Frisch destilliertes Nitrobenzol	$\alpha = +0.94^\circ$
Alkohol	$\alpha = +0.28^\circ$
Essigäther	$\alpha = +0.43^\circ$
Chloroform	$\alpha = +0.96^\circ$
<i>n</i> -Natronlauge	$\alpha = +0.49^\circ$

Zusatz von Natriummolybdat zu der alkalischen Lösung verursachte keine oder nur unwesentliche Steigerung der Drehung.

l-Propyl-isopropyl-cyan-essigsäure.

Sie findet sich in den Mutterlaugen, aus denen das Brucinsalz der *d*-Säure auskristallisiert ist, aber noch vermischt mit großen Mengen des Antipoden. Ein Präparat, das wir aus den ersten Mutterlaugen des Brucinsalzes auf ähnliche Art wie die *d*-Säure isolierten, drehte nach links, aber das Drehungsvermögen betrug kaum ein Drittel des berechneten Wertes. Zur Reinigung haben wir die Säure in das Morphinsalz übergeführt. Zu dem Zweck werden 4 g Säure und 7.3 g Morphin in 50 ccm siedendem Wasser gelöst, wenn nötig mit wenig Tierkohle entfärbt und heiß filtriert. Beim Abkühlen auf gewöhnliche Temperatur scheiden sich feine, meist büschelförmig gruppierte Nadeln ab. Sie wurden zweimal aus je 30 ccm und zum Schluß noch aus 20 ccm heißem Wasser umkristallisiert, wobei allerdings erhebliche Verluste eintraten. Zur Gewinnung der freien Säure wurde das so gereinigte Salz in 50—60 ccm warmem Wasser gelöst, mit einem erheblichen Überschuß verdünnter Schwefelsäure versetzt und das gefällte Öl ausgeäthert. Beim Verdampfen der mit Natriumsulfat getrockneten ätherischen Lösung blieb die Säure als farblose Krystallmasse zurück, die abgepreßt und mit kaltem Petroläther gewaschen wurde. Die Ausbeute betrug 0.85 g.

Genau in derselben Weise läßt sich die linksdrehende Säure auch direkt aus dem Racemkörper durch das Morphinsalz gewinnen, nur ist dann die Ausbeute selbstverständlich geringer. Sie betrug nur 0.5 g aus 4 g Racemkörper, mithin 25 % der Theorie.

Für die Analyse und optische Bestimmung war im Vakuum-exsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1164 g Sbst.: 0.2718 g CO₂, 0.0934 g H₂O. — 0.1300 g Sbst.: 9.2 ccm N (22°, 761 mm).

C₉H₁₅O₂N (169.12). Ber. C 63.86, H 8.94, N 8.28.

Gef. » 63.68, » 8.98, » 8.07.

Zur optischen Bestimmung wurde die Substanz in Toluol gelöst.

Präparat aus Racemkörper: 0.1530 g Sbst. gelöst in Toluol. Gesamtgewicht der Lösung 1.4707 g. Drehung im 1-dem-Rohr bei 20° und Natriumlicht 0.96° (± 0.02°) nach links. $d^{20} = 0.882$.

Mithin $[\alpha]_D^{20} = -10.5^{\circ} (\pm 0.2^{\circ})$.

Verglichen mit der *d*-Verbindung, war die Säure also optisch noch nicht ganz rein. Sie enthielt ungefähr 4 % des Antipoden.

Dem entspricht auch der niedrigere Schmelzpunkt, der bei 90° nach vorübergehender Sinterung beobachtet wurde.

Nahezu dasselbe Resultat gaben zwei mikropolarimetrische Bestimmungen, für welche ein Präparat direkt aus dem Racemkörper, das andere aus den Mutterlaugen des Brucinsalzes gewonnen war.

Die Werte gelten für 10-proz. Lösungen in Toluol bei 20° ohne Berücksichtigung des spezifischen Gewichts.

Präparat aus Racemkörper: $\alpha = -0.85^{\circ}$,

Präparat aus den Mutterlaugen: $\alpha = -0.83^{\circ}$,

während für die reine *d*-Säure unter denselben Bedingungen $\alpha = +0.94^{\circ}$ beobachtet wurde.

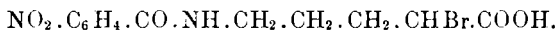
442. Emil Fischer und Géza Zemplén: Synthese der beiden optisch-aktiven Proline.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. August 1909.)

Das Prolin ist bisher nur bekannt als Racemkörper und als *l*-Verbindung, die durch Hydrolyse der Proteine gewonnen wurde. Alle Versuche, das racemische Prolin in die beiden optischen Komponenten zu spalten, sind an der Schwierigkeit, ein gut krystallisierendes Acylderivat zu bereiten, gescheitert. Wir haben nun ein für diesen Zweck geeignetes Präparat in der *m*-Nitrobenzoylverbindung gefunden. Diese läßt sich synthetisch leicht aus der *m*-Nitrobenzoyl- δ -aminovaleriansäure, die C. Schotten¹⁾ aus dem entsprechenden Piperidinderivat durch Oxydation erhielt, auf folgendem Wege bereiten.

Bei der Behandlung der Säure mit Brom und Phosphor entsteht ein gut krystallisierendes Bromderivat, dem wir folgende Formel geben:



m-Nitrobenzoyl- δ -amino- α -bromvaleriansäure.

¹⁾ Diese Berichte **21**, 2247 [1888]. Hr. Schotten hatte die Güte, uns privatim mitzuteilen, daß man die Oxydation unter Kochen ausführen muß. Für das Benzoylpiperidin empfahl er uns, 20 g mit 400–500 ccm Wasser zum Sieden zu erhitzen und im Laufe von etwa $\frac{1}{2}$ Stunde eine Lösung von 20–25 g Kaliumpermanganat einfließen zu lassen. Die Ausbeute wird dann erheblich besser, als wir früher (diese Berichte **42**, 1022 [1909]) gefunden haben. Sie beträgt 40–50% der Theorie. Beim *m*-Nitrobenzoylpiperidin haben wir auf 20 g etwa 800 ccm Wasser und entsprechend der Angabe von Schotten 25–30 g KMnO_4 angewandt und dann ohne Schwierigkeit seine Ausbeute von etwa 60% der Theorie erreicht.