

vizinalen Trichlor-benzols liefert, so müssen wir auf eine erhebliche Abspaltung von Salzsäure an nicht neben einander stehenden C-Atomen schließen; ob sie in *meta*- oder *para*-Stellung sich befinden, bleibt aber unentschieden.

Wie ich schon früher bemerkte, bildet sich auch bei der direkten Einführung von drei Atomen Chlor in das Benzol das 1.2.4-Trichlorbenzol als Hauptprodukt. Ein näherer Vergleich mit meinen hier erhaltenen Zahlen ist leider nicht möglich, weil quantitative Untersuchungen über diese Einführung ganz fehlen. Mouneyrat und Pouret¹⁾ chlorierten ein Gemisch von *m*- und *p*-Dichlorbenzol und erhielten etwa gleiche Quantitäten an *symmetrischem* und *asymmetrischem* Trichlorbenzol und nur sehr wenig des vizinalen Trichlorbenzols, während Cohen und Hartley²⁾ reines *o*- und reines *m*-Dichlorbenzol chlorierten und in beiden Fällen nur 1.2.4-Trichlorbenzol isolierten. Ich muß aber bemerken, daß es sehr zu bezweifeln ist, ob dieser Vergleich neue Gesichtspunkte eröffnen würde, weil wir es im Grunde mit ganz verschiedenen Prozessen zu tun haben.

Amsterdam, Januar 1912. Organ.-chem. Univ.-Laboratorium.

30. Emil Fischer, Julius Holzapfel und Hans v. Gwinner: Über optisch-aktive Dialkyl-essigsäuren.

(Eingegangen am 17. Januar 1912.)

Die Untersuchung der optisch-aktiven Propyl-isopropyl-cyanessigsäure³⁾ hat ergeben, daß der Unterschied von Propyl und Isopropyl genügt, um eine ziemlich starke optische Asymmetrie des Moleküls hervorzubringen. Da aber diese Wirkung durch die Eigenart der Isopropyl-Gruppe bedingt sein konnte, die auch in manchen chemischen Reaktionen hervortritt, so erschien es erwünscht, in gleicher Art den Unterschied von Butyl und Isobutyl in Bezug auf die Asymmetrie des Moleküls zu untersuchen. Da wir bei der Synthese der Butyl-isobutyl-cyan-essigsäure auf Schwierigkeiten stießen, so haben wir statt dessen die leichter darstellbare Butyl-isobutyl-essigsäure studiert.

Durch Krystallisation des Brucinsalzes ist uns die Spaltung des Racemkörpers gelungen, und wir haben die rechtsdrehende Säure bis zu $[\alpha]_D^{22} = +5.73^\circ$ bringen können. Dieser Wert genügt zum

¹⁾ C. r. 127, 1028.

²⁾ Soc. 87, 1363.

³⁾ E. Fischer und E. Flatau, B. 42, 2981 [1909].

Beweise, daß auch der Strukturunterschied zwischen Butyl und Isobutyl eine erhebliche optische Asymmetrie hervorruft.

Zum Vergleich haben wir ferner die Propyl-isobutyl-essigsäure und die Propyl-isopropyl-essigsäure dargestellt. Erstere ließ sich ebenfalls durch das Brucinsalz spalten, und wir haben von der rechtsdrehenden Säure ein Präparat von $[\alpha]_D^{22} = +9.8^\circ$ gewonnen. Weniger befriedigend waren die Resultate bei der Propyl-isopropyl-essigsäure. Mittels des Chinidinsalzes ist es zwar einige Male gelungen, eine schwach drehende Säure herzustellen. Da der Versuch aber noch öfter mißglückte, so muß hier die Aufgabe der Spaltung in die optischen Komponenten noch als ungelöst gelten.

Butyl-isobutyl-essigsäure:

Als Ausgangsmaterial diente Isobutyl-malonester, der schon von Conrad, Bischoff und Guthzeit dargestellt wurde¹⁾. Um ein möglichst reines Präparat zu erhalten, haben wir das Rohprodukt zur Entfernung unveränderten Malonesters mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt und später unter vermindertem Drucke sorgfältig fraktioniert. Für die nachfolgenden Versuche diente ein Rohprodukt, das bei ungefähr 10 mm Druck von 111—113° (korr.) siedete.

0.2076 g Sbst.: 0.4672 g CO₂, 0.1736 g H₂O.

C₁₁H₂₀O₄ (216.15). Ber. C 61.11, H 9.33.

Gef. » 61.48, » 9.35.

Butyl-isobutyl-malonsäure-diäthylester.

Eine Lösung von 6.4 g Natrium in 100 ccm Alkohol wurde mit 60 g Isobutylmalonester vermischt und nach Zusatz von 38 g *n*-Butylbromid²⁾ am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt. Bald begann die Abscheidung von Natriumbromid. Zur Vollendung der Reaktion wurde 7 Stunden gekocht, dann der Alkohol zum größten Teile abdestilliert, der Rückstand mit Wasser gewaschen, das Öl ausgeäthert, die ätherische Lösung getrocknet und nach dem Verdampfen des Äthers das Öl unter vermindertem Drucke fraktioniert. Bei ungefähr 10 mm Druck gingen zwischen 137° und 140° nahezu 45 g des gesuchten Esters über. Die Analyse ergab ziemlich gut stimmende Zahlen:

0.2180 g Sbst.: 0.5252 g CO₂, 0.2002 g H₂O.

C₁₅H₂₈O₄ (272.2). Ber. C 66.13, H 10.37.

Gef. » 65.70, » 10.28.

¹⁾ A. 209, 236 [1881]; B. 28, 2622 [1895].

²⁾ Dieses Bromid haben wir bei Beginn der Versuche aus *n*-Butylalkohol dargestellt, der aus Glycerin durch Spaltpilzgärung nach Fitz gewonnen war, später aber von C. A. F. Kahlbaum gekauft.

Natürlich ist es schwer zu sagen, ob eine solche Flüssigkeit ganz einheitlich ist. Wir haben deshalb größeren Wert auf die Reinigung der festen Säure gelegt, die ein gut krystallisiertes Natriumsalz liefert.

Butyl-isobutyl-malonsäure.

40 g Ester wurden mit einer Lösung von 23 g Natriumhydroxyd in 25 ccm Wasser und 100 ccm Alkohol eine Stunde am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht. Während der Operation schied sich das Natriumsalz als dicker Krystallbrei ab. Dieser wurde nach dem Erkalten scharf abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Die zur Hälfte eingeengte Mutterlauge gab beim Abkühlen eine zweite Krystallisation. Die Gesamtmenge des Salzes wurde in 100 ccm heißem Methylalkohol gelöst, von einem geringen Rückstande abfiltriert und nach Zusatz von 200 ccm absolutem Methylalkohol der Krystallisation schließlich bei 0° überlassen. Als das im Exsiccator getrocknete Salz in wäßriger Lösung durch Schwefelsäure zersetzt wurde, fiel die Butyl-isobutyl-malonsäure als farbloses, rasch krystallinisch erstarrendes Öl aus. Sie wurde filtriert, mit kaltem Wasser verrieben, sorgfältig ausgewaschen und für die Analyse im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1675 g Sbst.: 0.3744 g CO₂, 0.1383 g H₂O.

C₁₁H₂₀O₄ (216.16). Ber. C 61.06, H 9.33.

Gef. > 60.96, > 9.24.

Die Ausbeute an diesem Präparat betrug 17.5 g oder 55 % der Theorie. Der Verlust ist hauptsächlich durch die Krystallisation des Natriumsalzes verursacht, die wir ausführten, um ein möglichst einheitliches Produkt zu erhalten. In der Tat konnten wir aus den Mutterlauen noch 8 g Säure gewinnen, die aber keine Verwendung für die späteren Versuche fanden. Die Säure schmilzt nicht ganz konstant wegen beginnender Entwicklung von Kohlensäure bei 136—138°. Sie ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich; in kochendem Wasser schmilzt sie und löst sich in merklicher Menge. Von Alkalien und wäßrigem Ammoniak wird sie sehr leicht gelöst. Die neutrale, ammoniakalische Lösung gibt mit Silbernitrat einen farblosen, nicht deutlich krystallinischen Niederschlag. Die heiße, verdünnte Lösung des Ammoniums Salzes gibt mit Chlorcalcium und Chlorbarium krystallinische Niederschläge der betreffenden Salze.

Butyl-isobutyl-essigsäure.

15 g reine Butyl-isobutyl-malonsäure wurden im Ölbad 1 1/4 Stunden auf 160° erhitzt, wobei eine regelmäßige Kohlensäureentwicklung stattfand, und dann der Rückstand unter ungefähr 10 mm Druck

destilliert. Bei weitem der Hauptteil ging als farbloses Öl bei 145—145.5° (korr.) über. Dieses Präparat wurde direkt analysiert.

0.1802 g Subst.: 0.4615 g CO₂, 0.1905 g H₂O.

C₁₀H₂₀O₂ (172.16). Ber. C 69.72, H 11.71.

Gef. > 69.85, > 11.83.

Wir glauben, daß es ein einheitliches Produkt war. Die Säure ist in Wasser nur wenig löslich und besitzt nur einen schwachen Geruch; in Alkalien und Ammoniak ist sie leicht löslich. Das Silbersalz fällt aus der ammoniakalischen Lösung durch Silbernitrat als farbloser Niederschlag aus. Es ist in überschüssigem Ammoniak leicht löslich und fällt beim Wegkochen des Ammoniaks häufig in mikroskopischen Nadeln wieder aus. Das Calciumsalz fällt ebenfalls aus der ammoniakalischen Lösung durch Chlorcalcium aus und ist in heißem Wasser recht schwer löslich. Das Ammoniumsalz wird beim Kochen der wäßrigen Lösung langsam zersetzt unter Abscheidung der Säure.

d-Butyl-isobutyl-essigsäure.

Zur Darstellung des Brucinsalzes wurden 6 g reine Butyl-isobutyl-essigsäure mit 14 g trockenem Brucin in 50 ccm heißem Alkohol gelöst und in ein auf 30° erwärmtes Gemisch von 60 ccm Alkohol und 1200 ccm Wasser unter Umschütteln langsam eingegossen. Dabei schied sich ein wenig Salz als Öl ab. Die Mutterlauge wurde abgegossen, der ölige Rückstand in wenig Alkohol gelöst und zur Hauptflüssigkeit wieder zugefügt. Als diese Lösung unter möglichst geringem Druck auf ungefähr ein Liter eingengt wurde, begann die Krystallisation. Nach längerem Stehen bei 0° betrug die Menge der Krystalle 2.5 g. Die Mutterlauge wurde wieder in derselben Weise bis auf ungefähr 700 ccm eingengt und ergab dann nach 15-stündigem Stehen im Eisschrank weitere 3 g des Brucinsalzes. Aus der Mutterlauge konnten noch weitere Krystallisationen erhalten werden, die aber nicht mehr so rein waren. Das Salz bildet meist mikroskopisch kleine Prismen; es läßt sich in der vorher angegebenen Weise umkrystallisieren und ist in Alkohol leicht, in Wasser aber schwer löslich. Die zuerst erhaltenen 5.5 g wurden zur Gewinnung der freien Säure mit 25 ccm 2-n. Schwefelsäure unter gelindem Erwärmen zersetzt, die Fettsäure ausgeäthert, die ätherische Lösung nochmals mit Schwefelsäure sorgfältig geschüttelt, dann mit Wasser mehrmals gewaschen und schließlich mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Verdampfen des Äthers blieb die aktive Säure als farbloses Öl zurück und wurde unter etwas weniger als 1 mm Druck destilliert. Sie ging in der Nähe von 100° über, und die Ausbeute betrug 1.3 g.

Das Präparat drehte bei 21.5° im $\frac{1}{2}$ -dm-Rohr $+ 2.22^\circ$ nach rechts und hatte die Dichte 0.8927. Mithin $[\alpha]_D^{21.5} = +4.98^\circ$. Zur weiteren Reinigung der *d*-Säure haben wir sie wieder in das Brucinsalz übergeführt. 1.5 g Säure wurden mit 4 g Brucin in wenig Alkohol gelöst, die Lösung in Wasser gegossen und unter geringem Druck eingeeengt. Das auskrystallisierte Salz wurde dann wieder zersetzt und von neuem die Drehung bestimmt. Diese Operation ergab bei Wiederholung langsam steigende Werte. Nach dem 14. Male wurde der Wert der Drehung konstant. Er betrug unter den oben genannten Bedingungen $[\alpha]_D^{21.5} = +5.73^\circ$. Die Analyse dieses Körpers ergab folgende Zahlen:

0.1548 g Sbst.: 0.3946 g CO₂, 0.1646 g H₂O.

C₁₀H₂₀O₂ (172.16). Ber. C 69.72, H 11.71.

Gef. » 69.52, » 11.90.

Bei einer zweiten Operation haben wir absichtlich, um die Ausbeute zu erhöhen, größere Mengen des Brucinsalzes ankrystallisieren lassen. Dementsprechend war aber auch zur Erzielung der gleichen Aktivität eine viel öftere Wiederholung der Krystallisation notwendig. Selbstverständlich ist die Ausbeute an dem höchstdrehenden Produkt recht klein. Aus 12 g Racemkörper erhielten wir nach 9-maliger Krystallisation des Brucinsalzes 1.5 g Säure (25 % der Theorie) von $[\alpha]_D^{22} = +5.18^\circ$; dann nach weiteren 3 Krystallisationen 0.5 g Säure von $[\alpha]_D^{22} = +5.73^\circ$.

Ob damit der richtige Wert schon erreicht wurde, ist schwer zu sagen.

Im Folgenden geben wir noch einige Zahlen über das Drehungsvermögen von Lösungen der Säure in Xylol, Alkohol und *n*-Natronlauge.

1. 0.02355 g Sbst., gelöst in Xylol. Gesamtgewicht der Lösung: 0.16615 g. Also Prozentgehalt 14.2. Drehung im $\frac{1}{2}$ -dm-Rohr bei $20^\circ = +0.45^\circ (\pm 0.03)$.

2. 0.02240 g Sbst., gelöst in Alkohol. Gesamtgewicht der Lösung: 0.1641 g. Also Prozentgehalt 13.7. Drehung im $\frac{1}{2}$ -dm-Rohr bei $20^\circ = +0.41^\circ$.

3. 0.02190 g Sbst., gelöst in *n*-Natronlauge (etwas mehr als 1 Mol.). Gewicht der Lösung: 0.21578 g. Also Prozentgehalt 10.1. Die anfangs etwas trübe Lösung war nach 48 Stunden klar, aber gelb gefärbt. Drehung im $\frac{1}{2}$ -dm-Rohr bei $20^\circ = +0.36^\circ (\pm 0.03)$.

Propyl-isobutyl-essigsäure.

Auch hier diente der Isobutyl-malonsäure-ester, der in derselben Weise wie vorher gereinigt war, als Ausgangsmaterial.

Propyl-isobutyl-malonsäure-diäthylester.

Eine Lösung von 16 g Natrium in 250 ccm Alkohol wurde mit 135 g Isobutyl-malonester vermischt und nach Zusatz von 120 g *n*-Propyljodid am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht. Die Abscheidung von Jodnatrium begann sehr bald. Nach zwei Stunden wurde der Alkohol zum größten Teile abdestilliert, der Rückstand mit Wasser gewaschen und das abgeschiedene Öl ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde getrocknet, eingedampft und das Öl im Vakuum fraktioniert. Bei ungefähr 9.5 mm Druck und bei 126° (korr.) gingen 122.3 g oder 76 % der Theorie des Esters über, der folgende Zahlen ergab:

0.1614 g Sbst.: 0.3827 g CO₂, 0.1463 g H₂O.

C₁₄H₂₆O₄ (258.21). Ber. C 65.06, H 10.15.

Gef. » 64.67, » 10.14.

Auf die weitere Reinigung haben wir verzichtet, da die entsprechende Säure hierfür besser geeignet ist.

Propyl-isobutyl-malonsäure.

100 g Ester wurden mit einer Lösung von 62 g (4 Mol.) Natriumhydroxyd in 62 ccm Wasser und 250 ccm Alkohol 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht, wobei sich das Natriumsalz als dicker Krystallbrei abschied. Dieser wurde nach dem Erkalten scharf abgesaugt und mit kaltem Alkohol gewaschen. Die eingeengte Mutterlauge gab eine zweite Krystallisation, die mit der ersten gemeinsam verarbeitet wurde. Das Salz wurde scharf abgepreßt, im Exsiccator getrocknet und in viel Wasser gelöst. Als die wäßrige Lösung mit Schwefelsäure zersetzt wurde, fiel die Propyl-isobutyl-malonsäure als farbloses, schnell erstarrendes Öl aus. Sie wurde filtriert, scharf abgepreßt und mit kaltem Wasser gewaschen. Zur Reinigung läßt sie sich aus viel heißem Wasser umkrystallisieren. Sie scheidet sich daraus in ziemlich derben Prismen oder Platten ab. Da hierbei aber größere Verluste eintreten, haben wir es vorgezogen, die Säure in heißem Benzol zu lösen und mit Petroläther wieder zu fällen. Die Ausbeute an reiner Säure betrug 54.6 g oder 70 % der Theorie. Hiervon wurde eine Probe für die Analyse I bei 100° über Paraffin getrocknet; zu der Analyse II diente ein aus Wasser umkrystallisiertes Präparat.

I. 0.1596 g Sbst.: 0.3460 g CO₂, 0.1299 g H₂O. — II. 0.1501 g Sbst.: 0.3254 g CO₂, 0.1223 g H₂O.

C₁₀H₁₈O₄ (202.14). Ber. C 59.37, H 8.97.

I. Gef. » 59.13, » 9.11.

II. Gef. » 59.12, » 9.12.

Die Säure schmilzt im Capillarrohr gegen 145—147° (korr. 147—149°) unter lebhafter Gasentwicklung, nachdem sie schon von 135° an anfing, etwas zu sintern. Sie ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, leicht löslich in Alkohol und Äther, erheblich schwerer in Benzol. Die ammoniakalische Lösung gibt mit Silbernitrat einen undeutlich krystallinischen, farblosen Niederschlag.

Propyl-isobutyl-essigsäure.

30 g reine Propyl-isobutyl-malonsäure wurden im Ölbade zwei Stunden auf 160° erhitzt und der Rückstand im Vakuum destilliert. Bei 8.5 mm Druck und gegen 122° (korr.) gingen 23 g eines farblosen Öles über, welches direkt analysiert wurde.

0.1612 g Subst.: 0.4029 g CO₂, 0.1635 g H₂O.

C₉H₁₈O₂ (158.14). Ber. C 68.29, H 11.47.

Gef. » 68.17, » 11.35.

Die Säure destillierte unter 12 mm Druck vollständig bei 125—127°, sie ist in Wasser recht schwer, in Alkohol und Äther dagegen sehr leicht löslich. Ferner lört sie sich leicht in Ammoniak, und beim Wegkochen des überschüssigen Ammoniaks bleibt die verdünnte Lösung klar. Diese Lösung gibt mit Silbernitrat sofort einen farblosen Niederschlag des Silbersalzes, der auch in kochendem Wasser äußerst schwer löslich ist. In überschüssigem Ammoniak löst er sich leicht; verjagt man dann durch Kochen das Ammoniak, so scheidet sich das Silbersalz als weißer, lockerer Niederschlag ab, der teilweise aus mikroskopisch feinen Nadeln besteht. Die ziemlich konzentrierte ammoniakalische Lösung gibt mit Chlorcalcium einen Niederschlag. Die stark verdünnte ammoniakalische Lösung bleibt aber auf Zusatz von Chlorcalcium klar. Dagegen erscheint der Niederschlag in der Wärme und besteht dann aus mikroskopisch feinen Nadeln. Diese lösen sich in der Kälte wieder in erheblicher Menge. In sehr verdünnten Lösungen verschwindet deshalb beim Abkühlen der Niederschlag vollständig. Das spezifische Gewicht der Säure beträgt 0.8928 bei 20°.

d-Propyl-isobutyl-essigsäure.

20 g Säure wurden mit 50 g trockenem Brucin in 180 ccm heißem Alkohol gelöst und in ein Gemisch von 1500 ccm Wasser und 200 ccm Alkohol, das auf 30° erwärmt war, unter Umschütteln eingegossen. Beim Abdampfen im Vakuum auf etwa 550 ccm fielen 38 g Salz krystallinisch aus; diese wurden abgepreßt, mit Wasser gewaschen, wieder mit Alkohol aufgenommen und in 600 ccm Wasser gegossen; die Lösung wurde dann auf ungefähr 100 ccm im Vakuum abgedampft,

wobei wieder ein Teil des Salzes krystallinisch ausfiel. Dieser Prozeß wurde im ganzen 21-mal wiederholt. Das in mikroskopisch kleinen Prismen ausfallende Salz ist in Alkohol leicht, in Wasser aber schwer löslich. Zur Gewinnung der freien Säure wurde es mit 2-n.-Schwefelsäure zersetzt, sorgfältig ausgeäthert, die ätherische Lösung nochmals mit Schwefelsäure ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das nach dem Verdampfen des Äthers bleibende Öl wurde bei 0.5 mm Druck destilliert und ging bei ungefähr 100° über. Die so gewonnene Säure ist ein farbloses Öl vom spezifischen Gewicht 0.8876 bei 22° und zeigte $[\alpha]_D^{22} = +9.8^\circ$. Das Drehungsvermögen war nach einem halben Jahre unverändert. Um den Gang der Spaltung durch das Brucinsalz zu verfolgen, haben wir auch einige Zwischenkrystallisationen und zwar die erste, dritte, neunte und zwölfte in die Säure verwandelt und diese optisch geprüft. Wir führen folgende Zahlen an, die aus der beobachteten Drehung im $\frac{1}{2}$ -dm-Rohr bei 22° mit der Dichte 0.8876 berechnet sind.

1.	Krystallisation	$[\alpha]_D^{22} = +6.15^\circ$,
3.	»	$[\alpha]_D^{22} = +6.65^\circ$,
9.	»	$[\alpha]_D^{22} = +9.24^\circ$,
12.	»	$[\alpha]_D^{22} = +9.80^\circ$,
21.	»	$[\alpha]_D^{22} = +9.80^\circ$.

Die aus der 12. Krystallisation erhaltene Säure wurde auch noch durch die Analyse auf ihre Reinheit geprüft.

0.1578 g Subst.: 0.3950 g CO₂, 0.1619 g H₂O.

C₉H₁₈O₂ (158.14). Ber. C 68.29, H 11.47.

Gef. » 68.21, » 11.48.

Selbstverständlich ist das Verfahren sehr verlustreich. Nach der 16. Krystallisation betrug die Menge der Säure nur noch 3 g und nach der 21. Krystallisation nur 0.5 g oder 5 % der Theorie. Man sieht aus den Resultaten, daß mit dem Brucinsalz sich keine Säure von höherem Drehungsvermögen erhalten läßt. Ob damit aber der Endwert schon erreicht ist, müssen wir, wie in ähnlichen Fällen, unentschieden lassen.

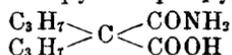
Propyl-isopropyl-essigsäure.

Die Malonester-Methode scheint für die Bereitung dieser Säure wenig geeignet zu sein, denn es ist uns nicht gelungen, in Isopropylmalonester auf die gewöhnliche Art durch Behandlung mit Propyljodid und Natriumäthylat in alkoholischer Lösung die Propylgruppe soweit einzuführen, daß sich der Dialkylmalonester als an-

nähernd reines Präparat hätte isolieren lassen. Selbst die Einführung des Methyls stößt hier auf Schwierigkeiten. Diese Beobachtungen ergänzen die ältere Angabe von E. Fischer und A. Dilthey¹⁾ über die Schwierigkeit der Bereitung des Diisopropyl-malonesters. Wir sind deshalb zur Gewinnung der Propyl-isopropyl-essigsäure ausgegangen von der Propyl-isopropyl-cyan-essigsäure²⁾.

Wie die Entdecker der letzteren bereits bemerkt haben, ist sie recht beständig gegen Alkali, und wir können hinzufügen, daß sie auch der Wirkung der kochenden Salzsäure sehr lange widersteht. Wir waren deshalb genötigt, zur Verseifung der Cyangruppe starke Schwefelsäure anzuwenden und auf dem Wasserbade zu erhitzen. Dabei entsteht das Monamid der Propyl-isopropyl-malonsäure. Dieses zerfällt beim Erhitzen in Kohlensäure und das Amid der Propyl-isopropyl-essigsäure, welches schließlich durch salpetrige Säure in die Dialkyl-essigsäure selbst umgewandelt wurde.

Monamid der Propyl-isopropyl-malonsäure,



50 g Propyl-isopropyl-cyan-essigsäure wurden mit 250 ccm konzentrierter Schwefelsäure vermischt, in einem lose verschlossenen Kolben 18 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, dann die tiefdunkle Lösung in viel (ca. 2 l) Eiswasser gegossen und das ausgeschiedene Öl wiederholt ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther verdampft, wobei ein brauner Sirup zurückblieb. Dieser wurde mit Petroläther gewaschen, um die unveränderte Propyl-isopropyl-cyan-essigsäure zu entfernen. Er erstarrte dann meist sehr schnell. Das entstandene Amid wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert, wobei es meist farblose, büschelförmig verwachsene Prismen bildet. Ausbeute: 35 g oder 63 % der Theorie. Zur Analyse wurde im Vakuumexsiccator über Phosphorsäureanhydrid getrocknet.

0.1574 Sbst.: 0.3336 g CO₂, 0.1300 g H₂O. — 0.170 g Sbst.: 10.7 ccm N (20°, 762 mm).

C₉H₁₇O₃N (187.15). Ber. C 57.71, H 9.16, N 7.49.

Gef. » 57.80, » 9.24, » 7.25.

Der Körper schmilzt gegen 137° (korr.) unter Gasentwicklung; er ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aceton, erheblich schwerer in heißem Ligroin und Benzol.

¹⁾ A. 335, 337 [1904].

²⁾ B. 42, 2981 [1909].

Propyl-isopropyl-essigsäure-amid.

Das Monamid der Propyl-isopropyl-malonsäure wurde in einem Kolben nach Claisen mit freier Flamme erhitzt. Hierbei entwickelte sich zunächst Kohlensäure, wobei ein kleiner Teil der Substanz sublimierte. Darauf schmolz die gesamte Menge, und es destillierte gegen 250° ein Öl, das in der gekühlten Vorlage sofort zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Diese läßt sich aus ungefähr der 25-fachen Menge heißem Wasser umkrystallisieren, wobei sie feine, farblose Nadeln oder Spieße bildet. Sie riecht besonders in heißer, wäßriger Lösung stark mentholähnlich. Sie löst sich leicht in Alkohol, Äther. Aceton, Essigäther. Benzol, Chloroform und recht schwer in Petroläther. Ein aus der ätherischen Lösung durch Petroläther gefälltes Präparat schmolz bei 129—130° (korr. 131—133°) zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit. Für die Analyse wurde im Vakuumexsiccator über Phosphorsäureanhydrid getrocknet.

0.1500 g Sbst.: 0.3694 g CO₂, 0.1603 g H₂O. — 0.1824 g Sbst.: 15.2 ccm N (22°, 767 mm).

C₈H₁₇ON (143.15). Ber. C 67.06, H 11.97, N 9.79.
Gef. » 67.16, » 11.96, » 9.58.

Propyl-isopropyl-essigsäure.

Um aus dem Amid die freie Säure zu gewinnen, wurden 5 g in 50 ccm 70-prozentiger Schwefelsäure gelöst und im Laufe von einer halben Stunde 15 g Natriumnitrit eingetragen. Die Temperatur, welche sehr stark stieg, wurde auf 80° gehalten. Nach dem Abkühlen haben wir mit Eiswasser stark verdünnt und das sich abscheidende Öl ausgeäthert. Dann wurde die Ätherlösung mit Wasser gewaschen und mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt. Die vom Äther getrennte alkalische Lösung schied beim Übersättigen mit Schwefelsäure die freie Propyl-isopropyl-essigsäure als Öl ab. Diese wurde ausgeäthert, die Ätherlösung getrocknet, der Äther verdampft und das Öl bei 12 mm Druck destilliert, wobei es gegen 116° (korr.) überging. Aus 60 g Amid, die in Portionen von je 5 g verarbeitet wurden, erhielten wir 36 g Säure oder 60 % der Theorie.

0.1308 g Sbst.: 0.3194 g CO₂, 0.1314 g H₂O.

C₈H₁₆O₂ (144.13). Ber. C 66.61, H 11.19.
Gef. » 66.60, » 11.24.

Die Säure destillierte unter 9 mm Druck bei 112—113° und hatte bei 17° die Dichte 0.9076.

Bei dem Versuch, die racemische Säure in die aktiven Formen zu spalten, haben wir bisher nur mit dem Chinidinsalz einen kleinen Erfolg gehabt bei folgendem Verfahren: 2 g Säure wurden mit 4.5 g

Chinidin in 60 ccm Alkohol gelöst und diese Lösung in 125 ccm Wasser gegossen. Nach 18-stündigem Stehen der Mischung bei gewöhnlicher Temperatur hatte sich einige Male eine Krystallisation von büschelförmig angeordneten Krystallnadeln gebildet. Dagegen ist uns in manchen anderen Fällen dies nicht gelungen. Die Krystalle wurden abgepreßt, mit Wasser gewaschen, durch 2-n.-Schwefelsäure zersetzt, das abgeschiedene Öl ausgeäthert, die Ätherlösung mehrmals mit Schwefelsäure durchgeschüttelt und schließlich getrocknet. Beim Verdampfen des Äthers blieb die Fettsäure als farbloses Öl, das bei 0.5 mm Druck destilliert wurde. Die Drehung betrug im $\frac{1}{2}$ -dm-Rohr 0.25° nach rechts. Daraus berechnet sich mit dem spezifischen Gewicht der Racemensäure ungefähr $[\alpha]_D^{22} = +0.55^\circ$. Als die Säure nochmals in das Chinidinsalz verwandelt und daraus regeneriert war, betrug die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{22} = +0.77^\circ$. Selbstverständlich betrachten wir diese Zahl nicht als Endwert, sondern nur als vorläufiges Anzeichen für die Möglichkeit, auf diesem Wege eine aktive Propylisopropyl-essigsäure zu gewinnen.

31. E. Schulze und G. Trier: Über das spezifische Drehungsvermögen des Glutamins, nebst Bemerkungen über glutaminsaures Ammonium.

(Eingegangen am 19. Januar 1912.)

Wie in diesen Berichten¹⁾ früher mitgeteilt worden ist, erhielten E. Schulze und seine Mitarbeiter bei Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens des Glutamins schwankende Resultate; für sechs Präparate verschiedener Herkunft (aus Runkelrüben, Keimpflanzen des Kürbis und des weißen Senfs, sowie aus Adlerfarrn) wurde $[\alpha]_D^{18-19}$ in 4-prozentiger wäßriger Lösung = $+5.2^\circ$ bis $+9.5^\circ$ gefunden²⁾. Ganz ähnliche Schwankungen traten bei Fortsetzung der Versuche hervor; unter fast ganz gleichen Bedingungen fanden wir $[\alpha]_D$ für zwei Präparate aus Runkelrüben = $+6.0^\circ$ bis 8.6° , für vier Präparate aus Zuckerrüben³⁾ = $+5.4^\circ$ bis 8.9° , für ein Präparat aus

¹⁾ B. 89, 2933 [1906].

²⁾ Ein noch schwächer drehendes Präparat aus Kürbiskeimpflanzen lassen wir unberücksichtigt, da es sich bei einer später ausgeführten Untersuchung als unrein erwies.

³⁾ Die Zuckerrüben stammten aus verschiedenen Jahren (1907—1910), ebenso auch die Runkelrüben.