

Das von Baeyer und Piccard beschriebene violette Reduktionsprodukt des α, α' -Dimethyl- γ -pyrons¹⁵⁾ wird im Lichte der neueren Anschauungen besonders interessant, und ich werde demnächst darüber berichten. Vorgreifend möchte ich jedoch schon jetzt darauf aufmerksam machen, daß wir hier drei Modifikationen haben: Eine braune, deren genaue Farbe unbekannt ist, verwandelt sich beim Verdünnen in eine farblose Modifikation, die offenbar ein Gemisch von Leuko- und Dehydro-Komponente ist. Diese farblose Modifikation steht ihrerseits in einem anscheinend von der Verdünnung unabhängigen Gleichgewicht mit einer intensiv blauviolettten Form. — Die braune chinhydron-artige Form ist offenbar die β -Form, und die blauviolette Form entspricht der α -Modifikation mit freien (hier zwei) Valenzen. Die farblose Form entspricht der durch Säuren entfärbten Lösung der *meri*-Chinon-diimoniumsals.

Das Alloxantin wurde von O. Piloty und R. Finckh¹⁶⁾, sowie von M. Slimmer und J. Stieglitz¹⁷⁾ als chinhydron-artig betrachtet. Willstätter und Piccard ersetzten jene acetal-artigen Formeln durch Additionsformeln. J. M. Retinger¹⁸⁾, Mitarbeiter von Hantzsch, sieht in den farbigen Alloxantin-Derivaten wohl mit Recht Verbindungen mit freien Valenzen.

Zusammenfassung.

Soweit sich dies aus den noch nicht abgeschlossenen Versuchen ersehen läßt, gehören einige vom *p*-Phenylendiamin sich ableitende und die meisten, oder alle, aus dem Benzidin gebildeten *meri*-chinoiden Salze dem chinhydron-artigen Typus an (β -Form), während eine Anzahl vom *p*-Phenylendiamin stammende *meri*-chinoide Salze als monomolekulare, halboxydierte Derivate der Ausgangsbasis zu betrachten sind (α -Form). Letztere müssen also, da sie eine unpaare Valenzzahl besitzen, im Sinne der von Hantzsch aufgestellten Theorie als Radikale angesprochen werden.

234. Julius v. Braun und Fritz Jostes: Aktive Brenzweinsäure aus aktiver β -Methyl-adipinsäure.

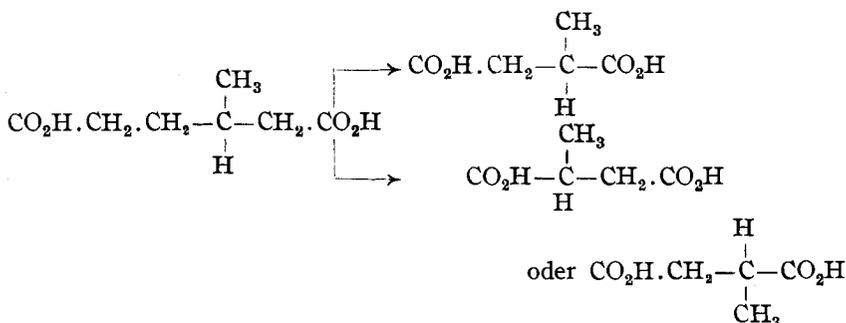
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 26. Mai 1926.)

Aus dem Menthon hat Markownikow¹⁾ schon vor mehr als zwanzig Jahren durch Oxydation neben der rechtsdrehenden β -Methyl-adipinsäure die — allerdings teilweise racemisierte — rechtsdrehende Brenzweinsäure erhalten, die natürlich aus der ersteren durch weiteren Abbau hervorgehen muß; ob aber in den beiden Säuren die Konfiguration am asymmetrischen Kohlenstoff die gleiche ist, läßt sich aus dieser Reaktion nicht entnehmen, da der Abbau der Methyl-adipinsäure an beiden Enden des Moleküls erfolgen kann:

¹⁵⁾ A. 407, 332 [1914]. ¹⁶⁾ A. 333, 22 [1904]. ¹⁷⁾ Am. 31, 661 [1904].

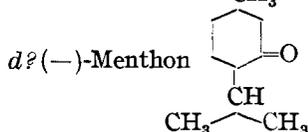
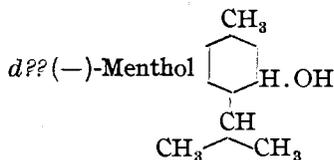
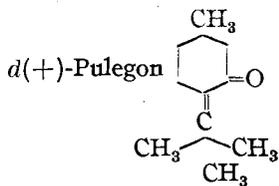
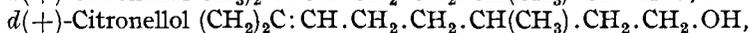
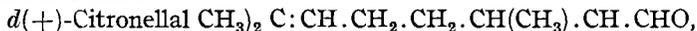
¹⁸⁾ Am. Soc. 39, 1059 [1917]. ¹⁾ C. 1903, II 288.



Nur wenn beide Enden der Kette gleichmäßig vom Abbau betroffen werden, kann die Konfiguration der rechtsdrehenden Brenzweinsäure gleich der rechtsdrehenden β -Methyl-adipinsäure gesetzt werden.

Die kürzlich²⁾ von uns beschriebene Umwandlung der $d(+)$ - β -Methyl-adipinsäure in das ihr konfiguratив entsprechend $d(+)$ - β -Methyl-1,4-dibrombutan, $\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$, hat uns erlaubt, in dieser Frage eine einwandfreie Entscheidung zu treffen: denn wir konnten das Bromid über die Acetylverbindung $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ hinweg glatt in das aktive, und zwar gleichfalls rechtsdrehende, Glykol $\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ verwandeln und dieses durch Oxydation zur ganz reinen rechtsdrehenden Methyl-bernsteinsäure abbauen.

Dieser Abbau bedeutet den ersten Schritt auf einem Wege, dessen Endziel die konfigurative Verknüpfung einzelner optisch aktiver Glieder der Terpen- und Campher-Reihe mit der Rechtsweinsäure, folglich auch mit Vertretern der Zucker-, der α -Oxy-säuren-, der α -Amino-säuren- und endlich der Alkaloid-Reihe ist. Nachdem früher schon die Brücke von der Weinsäure zu den einzelnen Kohlehydraten geschlagen worden war, ist bekanntlich in neuerer Zeit dieselbe Arbeit in erfolgreicher Weise für die drei anderen, vorhin genannten Stoff-Klassen namentlich von Wohl, Freudenberg und Karrer in Angriff genommen worden. Die Vertreter der natürlich vorkommenden Terpene und ihrer sauerstoff-haltigen Derivate standen bis jetzt isoliert und ohne konfigurativen Zusammenhang mit den erwähnten Verbindungs-Reihen da. Für diejenigen unter ihnen, die die Gruppierung $\text{R}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{R}'$ tragen und genetisch miteinander verknüpft sind, und das sind insbesondere:



²⁾ B. 59, 1091 [1926].

ergibt sich nunmehr wenigstens in Bezug auf das eine, die CH_3 -Gruppe tragende, asymmetrische Kohlenstoff-Atom, daß es in der Konfiguration der rechtsdrehenden Methyl-bernsteinsäure entsprechen muß. Wir bezeichnen die letztere wegen ihres Zusammenhanges mit der Rechts- β -Methyl-adipinsäure, für die wir provisorisch die Bezeichnung $d(+)$ festgelegt haben, in analoger Weise mit $d(+)$ und leiten daraus die oben für die Terpen-alkohole, -aldehyde und -ketone benutzten Bezeichnungen ab, wobei die Fragezeichen die Konfiguration der genetisch noch unerforschten asymmetrischen Kohlenstoff-Atome (die in der üblichen Reihenfolge angeordnet sind) andeuten sollen.

Was die Brücke von der Methyl-bernsteinsäure zur d -Weinsäure betrifft, so ist sie zwar geschlagen worden, aber sie steht noch auf schwachen Füßen: Schon im Jahre 1909 haben E. Fischer und E. Flatau³⁾ gezeigt, daß linksdrehender α -Brom-propionsäure-ester durch Kondensation mit Cyan-essigester, Verseifung und CO_2 -Austritt sich in linksdrehende Brenzweinsäure verwandeln läßt; ihre Bedenken aber, ob nicht bei der Kondensation eine Waldensche Umkehrung erfolgt, gelten auch heute noch in vollem Maße, und überdies sind die konfigurativen Beziehungen der α -halogenierten Propionsäuren zu den sicher mit der Weinsäure verknüpften Milchsäuren und Alaninen nicht völlig eindeutig. Für die Klarlegung der konfigurativen Verhältnisse im Gebiete der Terpenverbindungen muß zunächst die sichere Ermittlung der Konfiguration der aktiven Brenzweinsäuren als eine der Hauptaufgaben bezeichnet werden.

Beschreibung der Versuche.

Aus einem aus isomeren Verbindungen bestehenden Gemisch von Dibromiden $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Br}_2$, in dem auch inaktives β -Methyl-1.4-dibrom-butan enthalten war, isolierten Faworsky und Kutscherow vor längerer Zeit⁴⁾ mit Hilfe von Silberacetat den Essigsäure-ester des inaktiven β -Methyl-1.4-tetramethylenglykols, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$. Bei unseren, mit reinem rechtsdrehendem Bromid ausgeführten Versuchen verfahren wir in der Weise, daß wir die Bromverbindung mit der 5-fachen Menge Eisessig und 4 Mol. gut entwässerten Kaliumacetats mehrere Stunden zum schwachen Sieden erhitzten, dann den durch Wasser-Zusatz ausgefällten Ester, da er schwach halogen-haltig war, noch einmal dieser Behandlung unterwarfen, mit Wasser ausfällten, mit Äther aufnahmen, gut mit Alkali wuschen, über Kaliumcarbonat trockneten und im Vakuum destillierten. Er verflüchtigte sich (in einer Ausbeute von etwas mehr als 50%) unter 12 mm völlig konstant bei 110° (nach Faworsky und Kutscherow 113°).

0.1093 g Sbst.: 0.2291 g CO_2 , 0.0850 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$. Ber. C 57.42, H 8.57. Gef. C 57.18, H 8.70.

$d_4^{22} = 1.027$; $[\alpha]_D^{22} = (+ 1^\circ) : (1 \times 1.027) = + 0.96^\circ$.

Das

$d(+)$ - β -Methyl-1.4-tetramethylenglykol,

welches die russischen Forscher bereits in inaktiver Form isoliert haben, stellten wir, ähnlich wie sie es taten, durch Erwärmen des Essigsäure-esters

³⁾ A. 365, 13 [1909].

⁴⁾ A. 354, 376 [1907].

in 96%igem Alkohol mit Ätzbaryt dar; nur fanden wir es zweckmäßig, statt einer Stunde drei Stunden auf dem Wasserbad zu erwärmen und den nach dem Abdestillieren des Alkohols zurückbleibenden Rückstand statt mit Äther mit Methylchlorid zu extrahieren. Die Ausbeute an dem Glykol kann so von 60% auf etwas über 90% gebracht werden. Es stellt ein farbloses, sehr viscoses Öl dar, das gleich beim ersten Rektifizieren unter 13 mm völlig konstant bei 123° siedet.

0.1077 g Sbst.: 0.2276 g CO₂, 0.1120 g H₂O.

C₅H₁₂O₂. Ber. C 57.65, H 11.62. Gef. C 57.65, H 11.64.

$d_4^{22} = 0.9929$; $[\alpha]_D^{22} = (+11.65^\circ) : (1 \times 0.9929) = +11.73^\circ$.

Die Oxydation zur

d(+)-Methyl-bernsteinsäure

führten wir (ähnlich wie Faworsky und Kutscherow) durch längeres Stehenlassen des Glykols mit der theoretischen Menge Kaliumpermanganat in 1-proz. wäßriger Lösung bei Raumtemperatur durch. Die letzte Spur Permanganat wurde mit einem Tropfen Bisulfit zerstört, der Braunstein abfiltriert, die Lösung stark eingengt, mit Schwefelsäure angesäuert, mit Natriumsulfat gesättigt und viermal mit Äther ausgeschüttelt. Beim Abdestillieren des Äthers hinterließ in einer fast dreimal so großen Ausbeute wie bei Faworsky und Kutscherow (60%) die feste, sofort fast reine, aktive Brenzweinsäure, die nach einmaligem Umlösen aus Benzol-Äther bei 112° schmolz.

0.1140 g Sbst.: 0.1888 g CO₂, 0.0646 g H₂O.

C₅H₈O₄. Ber. C 45.44, H 6.11. Gef. C 45.18, H 6.34.

Die Drehung bestimmten wir in wäßriger Lösung in einer ähnlichen Konzentration von rund 20% wie seinerzeit Ladenburg⁵⁾, der die rechtsdrehende Brenzweinsäure bekanntlich durch Spaltung der inaktiven Säure rein gewonnen hat, und erhielten einen vollkommen übereinstimmenden Wert,

$$[\alpha]_D^{17} = (+2.03^\circ \times 100) : (19.83 \times 1 \times 1.047) = +9.79^\circ,$$

so daß alle geschilderten Reaktionen sich ohne die geringste Racemisierung abspielen.

285. Hanns John: Chinolin-Derivate, V.: 2-Phenyl-4-amino-chinolin.

[Aus d. Chem. Abt. d. Deutsch. Hygien. Institutes, Prag.]

(Eingegangen am 26. Mai 1926.)

Die Gewinnung des 2-Phenyl-4-amino-chinolins durch Abbau der 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure nach A. W. Hofmann wurde von anderer Seite mitgeteilt¹⁾. Im Nachfolgenden seien die Darstellung der genannten Base aus demselben Ausgangsmaterial nach Th. Curtius und zunächst einige Derivate derselben beschrieben.

⁵⁾ B. 29, 1254 [1896].

¹⁾ M. Dohrn, Cl. Zöllner und Chem. Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), D. R. P. 375715 (C. 1924, I 967).