

Kenntnisse auf den genannten Gebieten im Wege<sup>8)</sup>. Die krystallographische Untersuchung der chemischen Substanzen, die früher in den chemischen Laboratorien üblich war, ist in den letzten Jahrzehnten vernachlässigt worden. Die Nachholung des Versäumten stellt eine gewaltige Arbeit dar, die für das Studium der chemischen Konstitution dringend erforderlich ist, und die zum größten Teil von Chemikern wird geleistet werden müssen.

I. K. Weissenberg, Die geometrischen Grundlagen der Stereochemie, B. **59**, 1526 [1926].

II. A. Reis, Sie Stereochemie des Molekülbaues, B. **59**, 1543 [1926].

III. A. Reis, Die Beziehungen zwischen Molekülbau und Krystallobau, B. **59**, 1553 [1926].

1. W. T. Astbury, Proc. Roy. Soc. Lond. **102**, 506 [1923].

2. W. T. Astbury, Proc. Roy. Soc. Lond. **104**, 219 [1923].

3. Filipow, J. pr. [2] **93**, 162 [1916].

4. O. Hassel, H. Mark, Ph. Ch. **111**, 357 [1924].

5. H. Hoffmann, H. Mark, Ph. Ch. **111**, 321 [1924].

6. F. M. Jaeger, Bl. [4] **33**, 853 [1923]. Principles of symmetry (1917); 2. A. Paris 1925.

7. W. Kossel, Z. El. **26**, 319 [1920].

8. H. Mark, K. Weissenberg, Z. f. Phys. **17**, 301 [1923].

9. A. Reis, Z. f. Phys. **1**, 204, 294, 299 [1920]; Z. El. Ch. **26**, 408 [1920].

10. Tollens, Wigand, A. Ch. **265**, 335 [1891].

11. K. Weissenberg, Habilitationsschrift Univ. Berlin 1924, Z. f. Krystallogr. **62**, 13, 52 [1925].

12. K. Weissenberg, Z. f. Physik **34**, 406, 420, 433 [1925].

13. R. Willstätter, Z. Ang. **32**, 331 [1919].

14. C. Yardley, Soc. **127**, 2207 [1925].

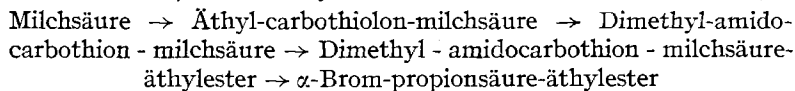
15. W. G. Burgers. Phil. Mag. [7] **1**, 289 [1926].

## 247. Bror Holmberg:

### Stereochemische Studien, XII.: Über Carbothion-milchsäuren.

(Eingegangen am 17. Mai 1926.)

Als Fortsetzung meiner Versuche, optisch aktive Alkohole mit Hilfe ihrer Thion-urethane in Haloidester von voraussichtlich derselben Konfiguration überzuführen<sup>1)</sup>, habe ich jetzt die Reaktionsserie:



auf ihre Möglichkeiten in dieser Beziehung untersucht. Zu diesem Zweck wurde die schon von S. Kallenberg<sup>2)</sup> dargestellte *d, l*-Äthyl-carbothiolon-milchsäure (I) mittels der aktiven Phenäthylamine in ihre aktiven Komponenten zerlegt; dann wurden aus diesen mit Dimethylamin

<sup>8)</sup> Die Zusammenstellung in dem Handbuch der Chemischen Krystallographie von Groth läßt die Größe der Lücken eindrucksvoll hervortreten. Auch seit dem Druck des Werkes ist an krystallographischen Untersuchungen organischer Substanzen äußerst wenig hinzugekommen.

<sup>1)</sup> B. **58**, 1822 [1925].

<sup>2)</sup> Festschrift vid Kemisk-Mineralogiska Föreningens i Lund femtioårsjubileum, Lund 1918, S. 34.

die aktiven Dimethyl-amidocarbothion-milchsäuren (II) hergestellt<sup>3)</sup>. Die rechtsdrehende Äthyl-carbothiolon-milchsäure gab dabei eine ebenfalls rechtsdrehende Dimethyl-amidocarbothion-milchsäure, und aus dieser wurde ein Äthylester dargestellt, welcher in demselben Sinn drehte und beim Behandeln mit Brom-essigsäure in Benzol-Lösung einen wiederum rechtsdrehenden  $\alpha$ -Brom-propionsäure-ester ergab.



Um die konfigurativen Beziehungen festzustellen, wurde auch von aktiver Milchsäure ausgegangen und dabei gefunden, daß aus *d*(-)-Milchsäure<sup>4)</sup> eine linksdrehende Dimethyl-amidocarbothion-milchsäure entsteht, woraus hervorgeht, daß alle obengenannten, rechtsdrehenden Propionsäure-Derivate *l*-Formen sind; da nun nach L. Ramberg<sup>5)</sup> aus einer optisch-aktiven Brom-propionsäure ein Äthylester derselben Drehungsrichtung entsteht, so ergibt es sich hieraus, daß die aktiven Formen dieser Säuren auch als *d*(-)- bzw. *l*(+)-Formen zu bezeichnen sind.

Da man nun aus dem Äthylester der *d*(-)-Milchsäure mit Phosphor-pentabromid *d*(-)-Brom-propionsäure-ester erhält<sup>6)</sup>, so reagiert dieses Bromid hier mithin wie bei dem Äthylester der Äpfelsäure<sup>7)</sup>, ohne eine sterische Umstellung zu veranlassen, was auch gemäß den kürzlich von mir entwickelten Anschauungen<sup>8)</sup> leicht zu verstehen ist; denn es liegt wohl am nächsten, als erste Phase der betreffenden Reaktion die Bildung eines Brom-phosphorsäure-esters anzunehmen:



in welchem dann die Bromatome räumlich derart im Verhältnis zu dem asymmetrischen Kohlenstoffatom orientiert sind, daß eine Umstellung bei dem weiteren Zerfall in organisches Bromid und Phosphoroxymbromid als ausgeschlossen erscheint.

Bezüglich des stereochemischen Charakters der Einwirkung von Phosphor-pentabromid auf Milchsäure-ester befinde ich mich also in Übereinstimmung mit C. W. Clough<sup>9)</sup>, der auf physikalischem Wege (Drehungsbestimmungen unter verschiedenen Versuchsbedingungen) zu demselben Resultat gekommen ist, wie ich jetzt auf chemischem Wege, nämlich daß dabei keine Umstellung eintritt. Dagegen komme ich in Gegensatz

<sup>3)</sup> Bei der Darstellung größerer Mengen dieser Säuren wurde die Spaltung der Äthyl-carbothiolon-milchsäure nicht vollständig durchgeführt, sondern es wurden statt ihrer noch kleine Mengen der Racemverbindung enthaltende Dimethyl-amidocarbothion-milchsäuren hergestellt, welche dann ihrerseits mittels der Phenäthylamine weiter aktiviert wurden, während die direkte Spaltung der *d,l*-Dimethyl-amidocarbothion-milchsäure sich zwar als möglich, aber weniger bequem erwies.

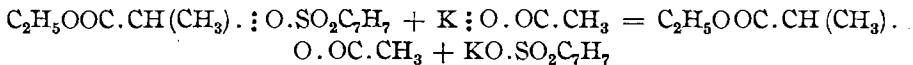
<sup>4)</sup> Sterische Bezeichnung gemäß K. Freudenberg, B. **47**, 2027 [1914]; K. Freudenberg und F. Brauns, B. **55**, 1339 [1922]; A. Wohl und K. Freudenberg, B. **56**, 309 [1923]. <sup>5)</sup> A. **349**, 331 [1906].

<sup>6)</sup> P. Walden, B. **28**, 1287 [1895]; J. W. Walker, Soc. **67**, 921 [1895]; J. Kenyon, H. Phillips und H. G. Turley, Soc. **127**, 402 [1925].

<sup>7)</sup> P. Walden, B. **28**, 1291 [1895]; B. Holmberg, B. **58**, 1831 [1925].

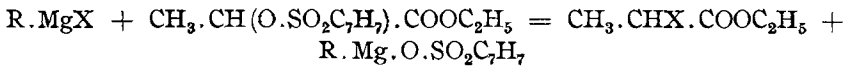
<sup>8)</sup> B. **59**, 125 [1926]. <sup>9)</sup> Soc. **113**, 526 [1918].

zu den HHrn. J. Kenyon, H. Phillips und H. G. Turley<sup>10)</sup>, welche den Äthylester der Acetyl-*d*(-)-milchsäure sowohl aus dem Äthylester der *p*-Toluolsulfonyl-*l*(+)-milchsäure mit Kaliumacetat als auch aus linksdrehendem Brom-propionsäure-äthylester und demselben Salz gewannen und wegen der postulierten Ähnlichkeit der beiden Umsetzungen meinen, daß man auch dem Brom-propionsäure-ester die *l*-Konfiguration zuschreiben muß und ihn also als *l*(-)-Form zu bezeichnen hat. Eine Umstellung bei der Reaktion des Acetats mit dem Sulfonsäure-ester läßt sich nun unschwer als Folge einer bimolekularen Reaktion:



und der größeren Reaktions-Distanz  $\text{K} \leftrightarrow \text{O}$  im Vergleich mit der Reaktions-Distanz  $\text{C} \leftrightarrow \text{O}$  gemäß meiner Formel VIII<sup>11)</sup> deuten; aber da ich aus meinen eigenen Versuchen schließen muß, daß der betreffende Brom-propionsäure-ester als *d*(-)-Form aufzufassen ist, so bleibt mir kein anderer Ausweg übrig, als einen ähnlichen Mechanismus bei der Umsetzung dieses Esters mit dem Acetat in Abrede zu stellen, obgleich ich noch nicht eine bestimmte andere Deutung des Vorganges vorschlagen möchte.

In ihrer schönen Untersuchung haben dieselben Forscher auch die sonderbare Reaktion:



durchgeführt und dabei z. B. aus dem *p*-Toluolsulfonyl-ester der *l*(+)-Milchsäure und Äthylmagnesiumbromid einen rechtsdrehenden Brom-propionsäure-ester gewonnen, was also meiner Meinung nach bedeutet, daß sich die Umsetzung ohne Konfigurationswechsel abspielt. Da aber die Reaktions-Distanz  $\text{Mg} \leftrightarrow \text{Br}$  größer als  $\text{C} \leftrightarrow \text{O}$  anzunehmen ist, würde ich in eine zweite ernste Schwierigkeit geraten, wenn sich beweisen ließe, daß die Umsetzung nach der obigen, einfach bimolekularen Gleichung verläuft; wie aber die Verfasser selber bemerken, dürfte dies nicht der Fall sein, sondern die Reaktion durch Bildung eines Additions-Produktes eingeleitet werden, und dadurch läßt sich die genannte Schwierigkeit umgehen.

Was zum Schluß die andere Seite der Frage, die Hydrolyse aktiver Brom-propionsäuren zu Milchsäuren, anbelangt, so erhielt E. Fischer<sup>12)</sup> z. B. aus linksdrehender Brom-propionsäure mit Kaliumhydroxyd vorzugsweise *d*(-), mit Silbercarbonat und Wasser aber überwiegend *l*(+)-Milchsäure, woraus also zu schließen ist, daß unter den betreffenden Versuchsbedingungen die Einwirkung von Alkali und Wasser hauptsächlich ohne, die Einwirkung von Silber-Ion und Wasser mit Konfigurationswechsel vor sich geht. Die Produkte waren aber in beiden Fällen so stark racemisch, daß auf antipodisch wirkende Parallelvorgänge geschlossen werden muß; daß komplizierte Reaktions-Mechanismen obwalten, geht übrigens auch aus den kinetischen Versuchen von G. Senter und seinen Mitarbeitern<sup>13)</sup> hervor. Auf Grund meiner früheren<sup>8)</sup> und der in

<sup>10)</sup> Soc. **127**, 399 [1925].

<sup>11)</sup> B. **59**, 126 [1926].

<sup>12)</sup> B. **40**, 489 [1907].

<sup>13)</sup> Soc. **95**, 1827 [1909], **97**, 346 [1910], **99**, 95, 1049 [1911], **107**, 1070 [1915], **109**, 681 [1916]; siehe auch E. Höst Madsen, Soc. **103**, 965 [1913].

der folgenden Mitteilung<sup>14)</sup> angestellten Spekulationen würde es allerdings möglich sein, Gleichungen und Formeln vorzuschlagen, die sowohl mit dem obigen als auch mit dem Befunde von Fischer, daß das Brom-propionyl-glycin der linksdrehenden Brom-propionsäure als Silbersalz mit Wasser zum Schluß *d*(-)-Milchsäure gibt, vereinbar sind; da aber die Versuche nicht unter völlig einwandfreien und genügend variierten Bedingungen ausgeführt sind, so scheinen sie mir keine einigermaßen zwingenden Schlußfolgerungen zu erlauben. Aus diesem Grunde möchte ich in diesem Zusammenhange auch nicht näher auf sie eingehen.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1. Äthyl-carbothiolon-milchsäuren.

##### a) *d,l*-Äthyl-carbothiolon-milchsäure.

Gemäß der Vorschrift von Kallenberg wurde eine Lösung von 40 g Natriumhydroxyd und 50 g Milchsäure (*d* = 1.21, D. A. B. 5) in 130 ccm Wasser zuerst 24 Stdn. mit 40 g Schwefelkohlenstoff turbiniert, wonach der noch ungelöst gebliebene Schwefelkohlenstoff abgetrennt und die Lösung weitere 24 Stdn. mit 60 g Äthylbromid in derselben Weise behandelt wurde. Nachdem dann 22 g eines aus ungelöstem Äthylbromid und neugebildetem Äthyl-trithiocarbonat bestehenden, gelben und sehr übelriechenden Öls abgetrennt worden waren, schied die wäßrige Lösung mit Schwefelsäure ein bald zu einer gelblichen Krystallmasse erstarrendes Öl in einer Ausbeute von 42 g ab. Zur Reinigung wurde die so erhaltene, rohe *d,l*-Äthyl-carbothiolon-milchsäure mit Sodalösung behandelt, wobei eine schwach ölige Lösung entstand, welche beim Filtrieren fast klar wurde, und aus welcher beim Zusatz von Schwefelsäure in kleinen Portionen und Impfen mit fertigen Krystallen 95% des Ausgangsmaterials als eine lockere, weiße Krystallmasse zurückgewonnen wurden. Schmp. 72–73°; Äquiv.-Gew. 194.2 (ber. 194.2). Die mit Baryt titrierte Lösung gab beim freiwilligen Eindunsten eine sirupöse und zum Schluß gummiartige Masse, welche nicht analysiert wurde. Im 1-dm-Rohr zeigte eine Lösung von 1.02 g des Präparats in 10 ccm absol. Alkohol kein wahrnehmbares Drehungsvermögen.

Zu den weiter unten beschriebenen Spaltungsversuchen wurde die durch Umfällen gereinigte Säure verwendet, während eine kleine Portion davon durch Umkrystallisieren aus gelinde erwärmtem Wasser weiter gereinigt wurde. Durch Impfen der Lösung, sobald sie sich beim Erkalten zu trüben begann, wurde die Säure in Form zentimeterlanger, fast nadel-förmiger, glänzender Prismen vom Schmp. 73–74° erhalten, welche zu einer Löslichkeits-Bestimmung verwendet wurden. Dabei verbrauchten 20.00 ccm einer bei 20° gesättigten wäßrigen Lösung der Säure 3.34 ccm 0.1131-n. Baryt, was einer Löslichkeit von 0.0189 Mol. oder 3.67 g im Liter entspricht.

##### b) *d*(-)-Äthyl-carbothiolon-milchsäure.

Die aktiven Formen der Äthyl-carbothiolon-milchsäure wurden durch Spaltung der inaktiven Säure mittels aktiver Phenäthylamine gewonnen.

<sup>14)</sup> vergl. S. 1569 dieses Heftes.

Bei einem Vorversuch wurden dabei 7.7 g der inaktiven Säure und 4.8 g (—)-Phenäthylamin mit 100 ccm Wasser gut durchgearbeitet; hierbei ging eine zuerst entstandene, klebrige Masse allmählich in Lösung, während sich an ihrer Stelle bald kleine Mengen eines schwach gelblichen Öles ausschieden. Nach einigem Stehen erstarrte das Öl von selbst; aus der Lösung schieden sich außerdem kleine, farblose Prismen ab, so daß zusammen 4.4 g Salz vom Schmp. ca. 125—129° gewonnen wurden. Das Salz wurde mit 15 ccm 2-n. Salzsäure und 25 ccm Äther geschüttelt, wonach die ätherische Schicht bei dem freiwilligen Eindunsten ein Öl ergab, welches zum Schluß von selbst in 2.5 g einer weißen Krystallmasse vom Schmp. ca. 40°, Äquiv.-Gew. 193.4 und  $[\alpha]_D = -5.66^\circ$  (für 1.01 g in 10 ccm absol. Alkohol) überging. Durch Behandlung mit Dimethylamin in der unten näher beschriebenen Weise wurde aus dieser Säure eine Dimethylamidocarbothion-milchsäure vom  $[\alpha]_D = -49.2^\circ$  (für 0.67 g in 10 ccm absol. Alkohol) erhalten. Die Mutterlauge des Phenäthylamin-Salzes gab mit 25 ccm 2-n. Salzsäure eine Emulsion, welche nach Impfen mit inaktiver Säure 3.2 g einer Säure vom Schmp. ca. 65—70° und  $\alpha_D = +0.11^\circ$  (für 1.08 g in 10 ccm absol. Alkohol) ergab; aus dem Filtrat von dieser Säure wurde durch Extraktion mit Äther eine ölige Äthyl-carbothion-milchsäure erhalten, aus welcher 1.0 g einer Dimethylamidocarbothion-milchsäure vom Schmp. ca. 118—123° (unter Aufschäumen), Äquiv.-Gew. 177.1 (ber. 177.2) und  $[\alpha]_D = +59.2^\circ$  (für 0.60 g in 10 ccm absol. Alkohol) dargestellt wurde.

Bei einer Spaltungsreihe in größerem Maßstabe wurden dann 58 g einer Äthyl-carbothion-milchsäure, die 7 g bereits schwach linksdrehender, aus Vorversuchen stammender Säure enthielt,  $\frac{1}{2}$  Stde. in gelinder Wärme mit 36 g (—)-Phenäthylamin und 1200 ccm Wasser turbinirt. Nach dem Abfiltrieren einer Spur ungelösten Öls emulgierte sich die Lösung beim Erkalten und schied dann nach Impfen mit Krystallen von einem Vorversuch bis zum nächsten Tage 25 g glasglänzender Prismen aus. Das Filtrat gab mit Schwefelsäure ein Öl, welches allmählich teilweise erstarrte, so daß nach 2 Tagen 25 g fast inaktiver Säure abgenutscht werden konnten, während mit der wäßrigen Lösung 8.8 g Öl durch das Filter gingen. Dieses Öl gab mit Dimethylamin-Lösung 5.3 g einer Dimethylamidocarbothion-milchsäure vom  $[\alpha]_D = +58.1^\circ$  (für 0.5 g in 10 ccm absol. Alkohol), und der wäßrigen Lösung wurden mit Äther 7 g einer Äthyl-carbothion-milchsäure entzogen, welche 5.3 g einer Dimethylamidocarbothion-milchsäure vom  $[\alpha]_D = +55.2^\circ$  ergab.

Das Phenäthylamin-Salz schmolz bei 132—134° unter Gasentwicklung und gab bei der Analyse<sup>15)</sup>:

0.3665 g Sbst.: 14.80 ccm N (20°, 753 mm).

$C_{14}H_{21}O_3NS_2$  (315.3). Ber. N 4.45. Gef. N 4.55.

Aus 24 g des Salzes wurde mit Salzsäure ein Öl erhalten, welches mit Äther aufgenommen wurde und beim freiwilligen Verdunsten des Äthers zwar wieder als Öl zurückblieb, allmählich aber spontan zu einer kompakten Krystallmasse von 15 g Gewicht, Schmp. 60—62° und  $[\alpha]_D = -8.8^\circ$  (für 1.015 g in 10 ccm absol. Alkohol) erstarrte. Von dieser Säure wurden 14.6 g mit 9 g (—)-Phenäthylamin und 400 ccm Wasser wie oben behandelt, wonach 12.2 g Salz erhalten wurden, während aus der Mutterlauge nach Zusatz von Schwefelsäure mit Äther 7 g einer Säure gewonnen wurden, welche in 5.5 g Dimethylamidocarbothion-milchsäure von  $[\alpha]_D = -57.6^\circ$  (für 0.5 g in 10 ccm absol. Alkohol) übergeführt werden konnte. Das Salz schmolz bei 137—138° unter Aufschäumen und gab nach Behandlung mit Salzsäure

<sup>15)</sup> Sämtliche Elementaranalysen verdanke ich Hrn. Privatdozent Dr. S. Kallenberg.

und Äther beim Verdunsten des Äthers ein Öl, welches erst nach Impfen mit der unten beschriebenen *l*(+)-Äthyl-carbothiolon-milchsäure vom Schmp. 36–37<sup>0</sup><sup>16)</sup> zu einer festen Masse vom gleichen Schmelzpunkt und dem  $[\alpha]_D = -9.8^0$  (für 1.04 g in 10 ccm absol. Alkohol) erstarrte. Von dieser Säure wurden zum Schluß 6.8 g mit 4.2 g (–)-Phenäthylamin und 200 ccm Wasser wie oben behandelt, wobei 5.2 g Salz erhalten wurden. Die Mutterlauge ergab 3.2 g einer Säure, aus welcher eine reine *d*(–)-Dimethyl-amidocarbothion-milchsäure von  $[\alpha]_D = -70.0^0$  (für 0.5 g in 10 ccm absol. Alkohol) dargestellt wurden, während aus dem Salz, welches bei 137–138<sup>0</sup> unter Aufschäumen schmolz, in der gewöhnlichen Weise 3.1 g reine *d*(–)-Äthyl-carbothiolon-milchsäure als eine strahlig-krystallinische, farblose Masse vom Schmp. 36–37<sup>0</sup> und unverändertem Drehungsvermögen isoliert wurden.

0.2319 g Sbst.: 10.62 ccm 0.1131-*n*. Baryt, also Äquiv.-Gew. gef. 193.1, ber. 194.2. Die titrierte Lösung gab beim freiwilligen Eindunsten einen Sirup, der zum Schluß in unansehnlichen Efflorescenzen und eine zum Teil strahlig-krystallinische, zum Teil glasige Masse übergang.

1.028 g Sbst., in absol. Alkohol zu 10.04 ccm gelöst:  $\alpha_D = -0.99^0$ ;  $[\alpha]_D = -9.7^0$  und  $[M]_D = -18.9^0$ .

1.0258 g Sbst., in Aceton zu 10.04 ccm gelöst:  $\alpha_D = -1.30^0$ ;  $[\alpha]_D = -12.7^0$  und  $[M]_D = -24.7^0$ .

1.0063 g Sbst., in Essigester zu 10.04 ccm gelöst:  $\alpha_D = -0.82^0$ ;  $[\alpha]_D = -8.2^0$  und  $[M]_D = -15.9^0$ .

Beim Schütteln der pulverisierten Säure mit Wasser bei 20<sup>0</sup> blieb sie fest; 10.00 ccm der gesättigten Lösung verbrauchten zum Neutralisieren 2.90 ccm 0.1131-*n*. Baryt, was einer Löslichkeit von 0.0328 Mol. oder 6.37 g im Liter entspricht. Die gesättigte Lösung zeigte 2  $\alpha_D = +0.11^0$ ,  $[\alpha]_D = +8.6^0$  und  $[M]_D = +16.8^0$ . Nach Abfiltrieren der ungelöst gebliebenen Säure wurde ihr Schmelzpunkt zu 63–64<sup>0</sup> gefunden; sie hatte sich also während des Aufbewahrens in die höher schmelzende Form verwandelt.

1.0245 g mit 9.32 ccm 0.5659-*n*. Natronlauge neutralisierter und mit Wasser zu 20.0 ccm verdünnter Säure zeigten 2  $\alpha_D = +0.55^0$ ,  $[\alpha]_D = +5.4^0$  und  $[M]_D = +10.4^0$ . Die polarisierte Lösung wurde mit Salzsäure versetzt und mit Äther extrahiert, wonach der Äther beim freiwilligen Verdunsten ein Öl ergab, das nach dem Impfen mit der oben erwähnten *l*(+)-Säure zu einer strahlig-krystallinischen Masse von dem früheren Schmelzpunkt, 36–37<sup>0</sup>, erstarrte.

Von der nach der Löslichkeits-Bestimmung zurückgewonnenen Säure vom Schmelzpunkt 63–64<sup>0</sup> wurden 2.3 g mit Dimethylamin behandelt, wobei 1.8 g Dimethylamidocarbothion-milchsäure vom Schmp. 123–124<sup>0</sup> (unter Gasentwicklung) und  $[\alpha]_D = -70.1^0$  (für 0.5 g in 10 ccm absol. Alkohol) gewonnen wurden.

### c) *l*(+)-Äthyl-carbothiolon-milchsäure.

Zur Darstellung der rechtsdrehenden Äthyl-carbothiolon-milchsäure wurde die wahrscheinlich nur wegen anhaftender, öliger (+)-Säure schon schwach aktive, aus der Mutterlauge des ersten (–)-Phenäthylamin-Salzes (s. oben) erhaltene, krystallisierte Säure mit (+)-Phenäthylamin in der bei der Spaltung mit der (–)-Base beschriebenen Weise behandelt und dabei zum Schluß ein Salz vom Schmp. 136–137.5<sup>0</sup> (unter Aufschäumen) ge-

<sup>16)</sup> Leider wurde keine Probe von der sehr rasch krystallisiert erhaltenen *d*(–)-Säure vom Schmp. 60–62<sup>0</sup> aufbewahrt, und es dauerte dann lange, bis die hochschmelzende Form gegen Ende der Untersuchung wieder auftauchte.

wonnen, aus welchem eine reine  $l(+)$ -Säure vom Schmp.  $36-37^{\circ}$  und Äquiv.-Gew. 194.0 isoliert wurde.

1.0449 g Sbst., in absol. Alkohol zu 10.04 ccm gelöst:  $\alpha_D = +1.02^{\circ}$ ;  $[\alpha]_D = +9.80^{\circ}$  und  $[M]_D = +19.0^{\circ}$ .

1.0410 g Sbst., in Aceton zu 10.04 ccm gelöst:  $\alpha_D = +1.31^{\circ}$ ;  $[\alpha]_D = +12.6^{\circ}$  und  $[M]_D = +24.5^{\circ}$ .

Von der bei  $20^{\circ}$  gesättigten wäßrigen Lösung dieser Säure, welche beim Zusammenbringen mit dem Wasser sogleich zu einem schwach gelblichen Öl zerfloß, verbrauchten 10.00 ccm 3.65 ccm 0.1131-n. Baryt, der Löslichkeit von 0.0412 Mol. oder 8.02 g im Liter entsprechend. Im 2-dm-Rohr zeigte die Lösung  $2 \alpha_D = -0.14^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D = -8.7^{\circ}$  und  $[M]_D = -17^{\circ}$ . Beim freiwilligen Verdunsten des Wassers gab die polarisierte Lösung ein Öl, welches nach dem Impfen mit der oben erwähnten  $d(-)$ -Säure vom Schmp.  $63-64^{\circ}$  zu einer strahlig-krystallinischen Masse von demselben Schmelzpunkt erstarrte; als dann das Gemisch von ölig-er Säure und gesättigter wäßriger Lösung mit einer Probe dieser Form geimpft wurde, erstarrte das Öl, neben welchem sich auch eine Spur kleiner Prismen ausschied. Von der dann nach zwei Tagen abfiltrierten Lösung verbrauchten 10.00 ccm 2.95 ccm 0.1131-n. Baryt, was also fast genau derselben Löslichkeit, nämlich 0.0333 Mol. oder 6.48 g im Liter, entspricht, welche für die entsprechende Form der  $d(-)$ -Säure gefunden wurde. Die erstarrte Säure schmolz auch bei  $63-64^{\circ}$  und zeigte das unveränderte Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = +12.3^{\circ}$  für 1.0 g in 10 ccm Aceton, und die aus ihr gewonnene Dimethyl-amidocarbothion-milchsäure bestand aus reiner  $l(+)$ -Form vom Schmp.  $123-124^{\circ}$  (unter Aufschäumen) und  $[\alpha]_D = +70.2^{\circ}$  für 0.5 g in 10 ccm absol. Alkohol.

## 2. Dimethyl-amidocarbothion-milchsäuren.

### a) $d,l$ -Dimethyl-amidocarbothion-milchsäure.

Zur Darstellung der  $d,l$ -Dimethyl-amidocarbothion-milchsäure wurden 40 g  $d,l$ -Äthyl-carbothiolon-milchsäure mit 100 ccm einer wäßrigen, 33-proz. Dimethylamin-Lösung versetzt, wobei sich die Säure unter Wärme-Entwicklung löste und fast sogleich eine Äthylmercaptan-Entwicklung begann. Nach dem Stehen im offenen Becherglas bis zum folgenden Tage wurde die dann klare und fast farblose Lösung mit 50 g Schwefelsäure in 200 ccm Wasser versetzt, wobei sich ein weißes, grobkrystallinisches Pulver breiförmig abschied. Die abgesaugte, rohe Säure, welche in einer Ausbeute von 32-34 g erhalten wurde, war beinahe völlig rein, denn sie schmolz bei  $134-135^{\circ}$  unter Aufschäumen und ergab das Äquiv.-Gew. 176.5 (ber. 177.2). Als 4 g dieses Pulvers in 50 ccm heißem Wasser gelöst wurden, krystallisierten beim Erkalten 3.5 g wieder aus, und zwar in Form farn-artig aggregierter, schmal-er Tafeln oder dünner Prismen vom Schmp.  $136^{\circ}$  bis  $137^{\circ}$  (unt. Zers.).

0.3648 g Sbst.: 18.22 ccm 0.1131-n. Baryt. — 0.1886 g Sbst.: 0.2819 g  $\text{CO}_2$ , 0.1071 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2521 g Sbst.: 17.20 ccm N ( $17^{\circ}$ , 757 mm). — 0.2080 g Sbst.: 0.2740 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3\text{NS}$  (177.2). Ber. Äquiv.-Gew. 177.2, C 40.63, H 6.26, N 7.92, S 18.09.

Gef. „ „ 177.0, „ 40.76, „ 6.35, „ 7.85, „ 18.09.

Von der bei  $20^{\circ}$  gesättigten Wasser-Lösung der Säure verbrauchten 10.00 ccm 4.41 ccm 0.1131-n. Baryt, was einer Löslichkeit von 0.0499 Mol. oder 8.84 g im Liter entspricht.

Die mit Baryt titrierten Lösungen gaben beim freiwilligen Eindunsten zum Schluß Krusten von in Wasser sehr leicht löslichen Täfelchen, welche nach dem Trocknen an der Luft über Phosphorsäure-anhydrid 11.16%, ber. für  $3\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  11.40%, an Gewicht verloren, wonach 0.3693 g Sbst. 0.1752 g  $\text{BaSO}_4$  lieferten.

$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3\text{NS})_2\text{Ba}$  (489.8). Ber. Ba 28.06. Gef. Ba 27.92.

Der Äthylester wurde durch 2-stdg. Erhitzen von 18 g der Säure mit 50 ccm absol. Alkohol und 10 g Schwefelsäure auf dem Wasserbade dargestellt; das Rohprodukt wurde nach dem Ausfällen mit Wasser, Waschen mit Sodälösung und Wasser und Trocknen mit geschmolzenem Chlorcalcium im Vakuum destilliert, wobei fast ohne Vorlauf und Rückstand ein farbloses oder sehr schwach gelbliches, etwas überriechendes Öl vom Sdp.<sub>15</sub> 146—147°,  $d_4^{20} = 1.097$  und  $n_D^{20} = 1.4925$  erhalten wurde.

0.1277 g Sbst.: 0.2195 g CO<sub>2</sub>, 0.0860 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>NS (205.2). Ber. C 46.78, H 7.37. Gef. C 46.88, H 7.53.

b) *d*(-)-Dimethyl-amidocarbothion-milchsäure.

Um die aktiven Formen der Dimethyl-amidocarbothion-milchsäure zu erhalten, machte ich zuerst einen Versuch, die inaktive Säure mittels des (+)-Phenäthylamins zu spalten.

Hierbei wurden 17.7 g der Säure mit 12.1 g der Base in 100 ccm Wasser zur Lösung gebracht. Nach freiwilligem Eindunsten der Lösung bzw. der Mutterlaugen wurden drei Fraktionen von Salzen isoliert, nämlich *A* (1.7 g), *B* (4.1 g) und *C* (5.2 g), von denen:

Salz *A* bei 157—158° schmolz,  $[\alpha]_D = -26.4^\circ$ <sup>17)</sup> zeigte und mit Salzsäure eine Säure vom Schmp. 124—125° (unt. Zers.) und  $[\alpha]_D = -69.1^\circ$  gab;

Salz *B* bei 136—137° schmolz,  $[\alpha]_D = -5.3^\circ$  zeigte und mit Salzsäure eine Säure vom Schmp. 134—135° (unt. Zers.) und  $[\alpha]_D = -4.5^\circ$  gab;

Salz *C* bei 138—141° schmolz,  $[\alpha]_D = +12.9^\circ$  zeigte und mit Salzsäure eine Säure vom Schmp. 134—135° (unt. Zers.) und  $[\alpha]_D = +0.6^\circ$  gab.

Aus der Mutterlauge des letzten Salzes wurden mit Salzsäure 9 g einer Säure von  $[\alpha]_D = +1^\circ$  zurückgewonnen.

Es ist also zwar möglich, mit Hilfe des Phenäthylamins eine Spaltung durchzuführen, aber es würde offenbar sehr mühsam werden, in dieser Weise größere Mengen der aktiven Säuren zu bereiten. Daher wurde ein anderer Weg eingeschlagen: Es wurden zunächst stark aktive Präparate der Äthylcarbothion-milchsäure dargestellt und hiernach die aus letzteren erhältlichen, ebenfalls stark aktiven Dimethyl-amidocarbothion-milchsäuren mittels der Phenäthylamine weiter aktiviert.

So wurden z. B. 34 g Säure von durchschnittlich  $[\alpha]_D = -57^\circ$  mit 24 g (+)-Phenäthylamin in 100 g Wasser neutralisiert, wonach beim Erkalten 20 g Salz in zentimeterlangen, fast nadelförmigen Prismen auskristallisierten, während nach freiwilligem Eindunsten der Mutterlaugen noch drei Portionen Salz von 14 bzw. 7.5 und 5 g Gewicht isoliert wurden. Die Mutterlauge der letzten Salz-Portion gab mit Salzsäure 5.5 g Säure vom Schmp. 135—136° (unter Aufschäumen) und  $[\alpha]_D = -0.8^\circ$ . Die verschiedenen Salz-Präparate, welche sämtlich bei 158—159° schmolzen und ein  $[\alpha]_D = -27.0^\circ$  bzw.  $-26.3^\circ$ ,  $-26.5^\circ$  und  $-26.6^\circ$  zeigten, wurden zusammen in 70 ccm heißem Wasser gelöst; beim Erkalten kristallisierten dann 30 g Salz aus, während aus der Mutterlauge mit Salzsäure 6.2 g Säure vom Schmp. 124—125° (unt. Zers.) und  $[\alpha]_D = -69.9^\circ$  ausgefällt wurden und der Mutterlauge von dieser Säure mit Äther 2.3 g einer Säure vom  $[\alpha]_D = -67.0^\circ$  entzogen werden konnten.

Das umkristallisierte Salz schmolz bei 158.5—159.5° und zeigte  $[\alpha]_D = -26.5^\circ$ .

0.2383 g Sbst.: 19.60 ccm N (20°, 758 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S (298.3). Ber. N 9.41. Gef. N 9.34.

Aus 29 g in 100 ccm warmem Wasser und 60 ccm 2-n. Salzsäure gelöstem Salz wurden beim Erkalten der Lösung 13 g Säure als zentimeter-

<sup>17)</sup> Wo nichts anderes gesagt ist, beziehen sich alle folgenden Drehungsangaben auf ca. 5-proz. Lösungen in absol. Alkohol.



lange und einige Millimeter breite, dünne Prismen oder schmale Tafeln vom  $[\alpha]_D = -69.7^\circ$  erhalten, während die Mutterlauge bei der Extraktion mit Äther 3.8 g Säure vom  $[\alpha]_D = -68.3^\circ$  ergab. Von der direkt auskristallisierten Säure wurden 12.4 g in 100 ccm heißem Wasser gelöst; beim Erkalten kristallisierten dann 10.0 g definitiv reiner *d*(-)-Dimethyl-amidocarbothionmilchsäure aus; Schmp. 123–124° (unter Aufschäumen) und Äquiv.-Gew. ber. 177.2, gef. 176.6.

10.00 ccm der bei 20° gesättigten Wasser-Lösung dieser Säure verbrauchten 9.96 ccm 0.1131-*n*. Baryt; dies entspricht einer Löslichkeit von 0.113 Mol. oder 20.0 g im Liter. 0.5004 g Sbst., in absol. Alkohol zu 10.04 ccm gelöst:  $\alpha_D = -3.50^\circ$ ;  $[\alpha]_D = -70.2^\circ$  und  $[M]_D = -124.4^\circ$ .

0.5448 g Sbst., in absol. Alkohol zu 20.0 ccm gelöst:  $2\alpha_D = -3.68^\circ$ ;  $[\alpha]_D = -67.6^\circ$  und  $[M]_D = -119.7^\circ$ .

0.5085 g Sbst., in Aceton zu 10.04 ccm gelöst:  $\alpha_D = -3.98^\circ$ ;  $[\alpha]_D = -78.6^\circ$  und  $[M]_D = -139.2^\circ$ .

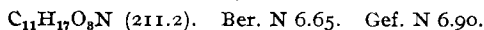
0.5024 g Sbst., in Essigester zu 10.04 ccm gelöst:  $\alpha = -4.18^\circ$ ;  $[\alpha]_D = -83.5^\circ$  und  $[M]_D = -148.0^\circ$ .

Die bei 20° gesättigte Wasser-Lösung zeigte  $2\alpha_D = -0.40^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -10.0^\circ$  und  $[M]_D = -17.7^\circ$ .

1.2610 g Sbst., mit 12.58 ccm 0.5659-*n*. Natron neutralisiert und mit Wasser zu 25.0 ccm verdünnt:  $2\alpha_D = -1.54^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -15.3^\circ$  und  $[M]_D = -27.0^\circ$ . Nach 2-stdg. Erwärmen im siedenden Wasserbad zeigte dieselbe Lösung beim Abkühlen auf Zimmertemperatur  $2\alpha_D = -1.54^\circ$ , und die daraus mit Salzsäure ausgefällte Säure gab in Alkohol-Lösung bei  $c=5$  das  $[\alpha]_D = -70.4^\circ$ . Eine Racemisierung während des Erhitzens in neutraler Lösung war also nicht eingetreten (vergl. weiter unten die *l*(+)-Säure).

Eine linksdrehende Dimethyl-amidocarbothionmilchsäure wurde auch beim Ausgehen von *d*(-)-Milchsäure erhalten. Um zu dieser Säure zu kommen, wurden 30 g der käuflichen Milchsäure in 100 ccm Wasser mit 30 g (+)-Phenäthylamin versetzt; nach längerem Verbleiben im offenen Gefäß an der Luft war die Lösung dann plötzlich eines Morgens zu einem Brei von schmalen Prismen erstarrt. Nach dem Absaugen und Pressen zwischen Filtrierpapier wog die erhaltene Krystallmasse 18 g.

Eine Probe dieses Salzes verlor über Schwefelsäure 7.07% (ber. für 1 Mol. H<sub>2</sub>O 7.80%) an Gewicht. Das wasserfreie Salz schmolz bei 87–90° und gab bei der Analyse: 0.2728 g Sbst.: 16.80 ccm N (20°, 748 mm).



0.5297 g Salz, in Wasser zu 10.04 ccm gelöst, zeigten  $\alpha_D = +0.40^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +7.6^\circ$  und  $[M]_D = +16.0^\circ$ .

Da dem chlorwasserstoffsäuren (+)-Phenäthylamin in Wasser-Lösung nach K. Parck<sup>18)</sup> nur das Drehungsvermögen  $[M]_D = +8.2^\circ$  zukommt, so besteht also die in dem erhaltenen Phenäthylamin-Salz vorhandene aktive Milchsäure aus der *d*(-)-Form, was auch aus der Drehungsrichtung des unten beschriebenen, entsprechenden Zinksalzes hervorgeht und außerdem in Übereinstimmung mit der Angabe von J. M. Lovén<sup>19)</sup> über die Eigenschaften einer mittels des (-)-Phenäthylamins abgeschiedenen Milchsäure steht.

Von dem lufttrocknen Salz wurden 11.4 g (0.05 Mol.) mit 100 ccm 1-*n*. Natronlauge versetzt; die freigemachte Base wurde mit Äther auf-

<sup>18)</sup> Inaugural-Dissertat., Lund 1921.

<sup>19)</sup> Svensk Kemisk Tidskrift 24, 48 [1912].

genommen und die wäßrige Lösung mit Schwefelkohlenstoff und Äthylbromid in der oben bei der *d,l*-Äthyl-carbothiolon-milchsäure beschriebenen Weise behandelt. Mit Schwefelsäure ließ sich dann die gebildete Säure als ein Öl ausfällen, welches mit Äther aufgenommen wurde und nach dem Verdunsten des Äthers als eine strahlig-krystallinische Masse zurückblieb. Durch Behandlung mit Dimethylamin wurde schließlich daraus eine Dimethyl-amidocarbothion-milchsäure vom Schmp. ca. 120—125° (unter Aufschäumen) und dem Äquiv.-Gew. 176.6 erhalten, welche sich als linksdrehend erwies:

0.2487 g Sbst., in absol. Alkohol zu 10.04 ccm gelöst:  $\alpha_D = -1.06^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -42.8^\circ$ .

Die einmal mit wenig Äther extrahierte Reaktions-Lösung wurde dann weiter mit Äther mehrmals ausgeschüttelt, der Äther abdestilliert und der Rückstand mit Zinkhydroxyd und wenig Wasser erwärmt. Nach Abfiltrieren des ungelöst gebliebenen Zinkhydroxyds gab dann die Lösung beim Erkalten 0.9 g krystallinisches Zinklactat. Dieses wurde bei 125° getrocknet, wonach 0.2025 g Salz nach dem Überführen des Zinks in das Sulfid eine Menge Schwefelwasserstoff ergab, welche 16.13 ccm, ber. 16.24 ccm, 0.1024-n. Baryt verbrauchte<sup>20)</sup> und 0.5041 g Salz, in Wasser zu 20.0 ccm gelöst,  $2\alpha_D = +0.17^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +3.4^\circ$  zeigten.

#### c) *l*(+)-Dimethyl-amidocarbothion-milchsäure.

Die *l*(+)-Dimethyl-amidocarbothion-milchsäure wurde ganz analog der *d*(-)-Säure gewonnen (Schmelzpunkt des (-)-Phenäthylamin-Salzes 158.5° bis 159.5° und  $[\alpha]_D = +26.55^\circ$ ) und auch zum Schluß aus Wasser umkrystallisiert, wobei sie als schmale Tafeln oder dünne Prismen vom Schmp. 123—124° (unt. Zers.) und dem Äquiv.-Gew. 177.3 (ber. 177.2) erhalten wurde.

Von der bei 20° gesättigten Wasser-Lösung verbrauchten 10.00 ccm 9.96 ccm 0.1131-n. Baryt, was einer Konzentration von 0.113 Mol. oder 20.0 g im Liter entspricht.

0.5072 g Sbst., in absol. Alkohol zu 10.04 ccm gelöst:  $\alpha_D = +3.54^\circ$ ;  $[\alpha]_D = +70.1^\circ$  und  $[M]_D = +124.2^\circ$ .

0.5000 g Sbst., in Essigester zu 10.04 ccm gelöst:  $\alpha_D = +4.17^\circ$ ;  $[\alpha]_D = +83.7^\circ$  und  $[M]_D = +148.4^\circ$ .

Die gesättigte wäßrige Lösung zeigte  $2\alpha_D = +0.41^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +10.2^\circ$  und  $[M]_D = +18.1^\circ$ .

1.2800 g Sbst., mit  $1\frac{1}{2}$  Mol. = 19.15 ccm 0.5659-n. Natronlauge und Wasser zu 25.0 ccm gelöst:  $2\alpha_D = +1.53^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +14.9^\circ$  und  $[M]_D = +26.5^\circ$ . Die alkalische Lösung wurde 2 Stdn. im siedenden Wasserbade erhitzt, wonach sie nach dem Erkalten  $2\alpha_D = +1.26^\circ$  zeigte. Beim Zusatz von Salzsäure trat Entwicklung von Schwefelwasserstoff ein, und 0.6 g Säure vom Schmp. 123—124° (unt. Zers.) und  $[\alpha]_D = +70.1^\circ$  (in absol. Alkohol) krystallisierten aus. Eine gewisse Zersetzung war also eingetreten, aber kaum eine Racemisierung der unzersetzt verbliebenen Säure.

<sup>20)</sup> Die Analyse wurde unter Anwendung einer später näher zu beschreibenden, für einen besonderen Zweck ausgearbeiteten Methode zur Bestimmung von Schwefelwasserstoff in folgender Weise ausgeführt: Das Salz wurde in Wasser gelöst und mit Natriumsulfid versetzt, das überschüssige Schwefelnatrium mit Essigsäure zersetzt, der Schwefelwasserstoff im Wasserstoff-Strom weggekocht und dann das Zinksulfid mit Salzsäure zerlegt, wonach der dabei freigemachte Schwefelwasserstoff durch Kochen im Wasserstoff-Strom in Sublimat-Lösung übergetrieben wurde. Das Gemisch von ausgefallten, weißen Quecksilber-Verbindungen, freigemachtem Chlorwasserstoff und unverbrauchtem Sublimat wurde mit Bromnatrium versetzt und dann der dem Zinksulfid entsprechende Chlorwasserstoff durch Titrieren mit Lauge und Phenol-phthalein bestimmt.

Eine Racemisierung der Säure konnte auch nicht nach 2-stdg. Erhitzen in reinem Wasser oder in 1-n. Salzsäure konstatiert werden; die Dimethylamidocarbothion-milchsäure ist somit bezüglich ihrer Aktivität unerwartet beständig.

Mit Baryt titrierte Lösungen der Säure gaben beim freiwilligen Eindunsten zum Schluß eine in Wasser leichtlösliche Masse von haarfeinen Nadeln, welche nach dem Trocknen an der Luft über Phosphorsäure-anhydrid 12.87 %, für 4 H<sub>2</sub>O ber. 12.83 %, an Gewicht verloren und dann 28.10 %, ber. 28.06 %, Ba enthielten.

Der Äthylester wurde wie der Ester der inaktiven Säure dargestellt. Sdp.<sub>15</sub> 146–148°,  $d_4^{20} = 1.0965$  und  $n_D^{20} = 1.493$ .

0.2100 g Sbst.: 0.2380 g BaSO<sub>4</sub>.

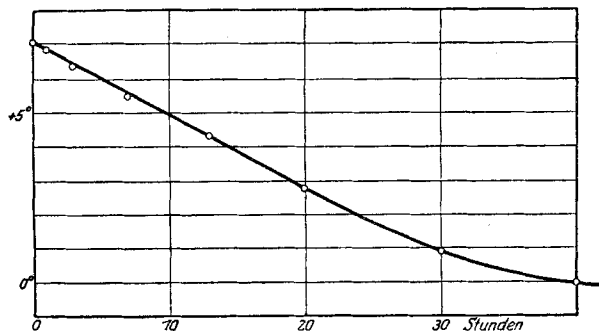
C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>NS (205.2). Ber. S 15.62. Gef. S 15.57.

Die Drehungs-Bestimmung ergab:  $0.5 \alpha_D^{20} = +38.54^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +70.3^\circ$  und  $[M]_D^{20} = +144.2^\circ$ . Vor der Destillation wurde  $0.5 \alpha_D = +38.15^\circ$  gefunden; während des Destillierens war also keine Racemisierung eingetreten.

### 3. l(+)-Brom-bernsteinsäure-äthylester aus dem Äthylester der l(+)-Dimethylamidocarbothion-milchsäure.

Bei einem Vorversuch wurden 4.2 g l(+)-Dimethylamidocarbothion-milchsäure-äthylester und 6 g (2 Mol.) Brom-essigsäure in 20 ccm Benzol gelöst und bei 80° gehalten. Nach bestimmten Zeiten wurde die Lösung abgekühlt, ihr Drehungsvermögen bestimmt und das Erhitzen dann fortgesetzt, wobei die in der folgenden Tabelle angeführten und durch die Kurventafel (Figur 1) auch graphisch wiedergegebenen Zahlen erhalten wurden:

Stdn.	0	1	3	7	13	20	30 <sup>21)</sup>	40
$\alpha_D$	+7.08°	+6.85°	+6.37°	+5.45°	+4.31°	+2.73°	+0.86°	–0.06°



Figur 1.

Die Verhältnisse liegen offenbar hier ungefähr wie bei dem entsprechenden Versuch mit dem Äpfelsäure-Derivat<sup>22)</sup>, wenn auch die Racemisierung des entstandenen Brom-propionsäure-esters im Verhältnis zu der Geschwindigkeit seiner Bildung etwas langsamer zu verlaufen scheint, als es beim Brom-bernsteinsäure-ester der Fall war.

<sup>21)</sup> Bei den zwei letzten Abkühlungen traten geringfügige Krystallisationen ein, und die Drehungs-Bestimmungen wurden daher mit filtrierten Proben ausgeführt.

<sup>22)</sup> B. 58, 1831 [1925].

Bei einem definitiven Versuch wurden dann 16.6 g *l*(+)-Dimethylamidocarbothion-milchsäure-äthylester und 23 g Brom-essigsäure in 80 ccm Benzol 10 Std. bei 80° gehalten und die Lösung nach dem Erkalten mit 50 + 50 ccm Wasser, mit Sodalösung und wieder mit Wasser gewaschen und schließlich mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Das Benzol wurde dann abdestilliert und der Rückstand bei 15 mm fraktioniert, wobei bis zu 60° 11 g Destillat und 2 g Rückstand erhalten wurden. Das Destillat gab bei erneutem Fraktionieren 9 g  $\alpha$ -Brom-propionsäure-äthylester vom Sdp.<sub>11</sub> 52–53°,  $d_4^{20} = 1.390$  und  $n_D^{20} = 1.446$ .

0.2540 g Sbst.: 0.2632 g AgBr. —  $C_6H_9O_2Br$  (181.0). Ber. Br 44.18. Gef. Br 44.10.

Das Drehungsvermögen des Esters betrug:  $0.5 \alpha_D^{20} = +17.5^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +25.2^{\circ}$ , während J. W. Walker<sup>6)</sup> aus dem rechtsdrehenden Äthylester der *d*(–)-Milchsäure in Chloroform und Phosphorpentabromid einen Brom-propionsäure-ester vom Sdp.<sub>64–68</sub> 87°,  $d_4^{19} = 1.386$  und  $[\alpha]_D = -31.45^{\circ}$  und L. Ramberg<sup>5)</sup> aus noch etwas racemischer (+)-Brom-propionsäure durch Veresterung mit Alkohol und Bromwasserstoff einen Ester vom Sdp.<sub>15</sub> 62–63°,  $d_4^{20} = 1.388$  und  $[\alpha]_D^{20} = +26.2^{\circ}$  gewannen; Ramberg<sup>23)</sup> hat später als Minimalwert für das spez. Drehungsvermögen  $[\alpha]_D^{20} = 35.5^{\circ}$  angegeben.

Der Rückstand nach der ersten Vakuum-Destillation des Reaktionsproduktes, welcher aus einem gelblichen Öl bestand, wurde mit 10 ccm 1-n. Natronlauge in 10 ccm Alkohol versetzt, wobei eine nur schwach opaleszierende Lösung entstand. Nach 2-tägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde bei dem nachfolgenden freiwilligen Abdunsten des Alkohols auf Zusatz von Salzsäure eine fast reine *l*(+)-Dimethylamidocarbothion-milchsäure vom Schmp. ca. 120–123° (unter Gasentwicklung), Äquiv.-Gew. 176.7 und  $[\alpha]_D = +67.7^{\circ}$  unverbraucht zurückgewonnen.

Stockholm, Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule, Mai 1926.

#### 248. Bror Holmberg: Stereochemische Studien, XIII.: Über $\beta$ -Chlor-succinamidsäuren.

(Eingegangen am 17. Mai 1926.)

Wie ich vor kurzem gezeigt habe<sup>1)</sup>, läßt sich die *l*(+)- $\beta$ -Chlor-succinamidsäure durch Umsetzen von *d*(–)- $\beta$ -Brom-succinamidsäure mit Chlornatrium darstellen; infolge gleichzeitiger Hydrolyse der Amidgruppe erschien aber das Reaktionsprodukt uneinheitlich, und es wurde deshalb vorläufig von der Reindarstellung der *l*(+)-Säure abgesehen. Um diese ungeschlossene Lücke auszufüllen, habe ich die Untersuchung fortgesetzt und dabei zuerst aus dem gewöhnlichen Asparagin, Chlornatrium, Salzsäure und Natriumnitrit<sup>2)</sup>

<sup>23)</sup> A. 370, 237 [1909].

<sup>1)</sup> B. 59, 125 [1926].

<sup>2)</sup> Über diese Variante des Waldenschen Verfahrens zur Darstellung von halogen-substituierten Säuren aus Amino-säuren, der wir uns in meinem Laboratorium seit langem bedient haben, vergl.: E. Jochem, H. 31, 119 [1900–1901]; E. Fischer und W. Schoeller, A. 357, 12 [1907]; S. Kallenberg, B. 50, 94 [1917], sowie R. Kuhn und F. Zumstein, B. 59, 479 [1926]. — Daß die entstandene Säure aus der *d*(–)-Form besteht, geht u. a. aus ihrer Hydrolyse zu der *d*(–)-Chlor-bernsteinsäure (siehe unten) hervor.