

2. Die Deformations-Effekte durch Substitution von Wasserstoffatomen durch Methylgruppen auf den Chromophor werden studiert; dabei wird gefunden, daß Ersatz von H durch CH₃ am Chromophor selbst eine Verfestigung bedingt, während Verfestigung direkt benachbarter Oktette eine Auflockerung der Elektronen-Hülle des Chromophors zur Folge hat.

3. Die „Deformations-Energie“ verursacht durch Ersatz von H durch CH₃ beträgt bei der CO-Gruppe ca. 2 kcal/Mol.

4. Es wird die Ultraviolett-Absorption des Hydroperoxyds und einiger Alkyl-derivate gemessen und weitgehende Ähnlichkeit zwischen den einzelnen Absorptionskurven gefunden.

5. Durch die Absorption wird die Existenz der Ionen O₂²⁻, CH₃·O₂⁻ und C₂H₅·O₂⁻ nachgewiesen.

6. Die Polarität der Peroxyde wird diskutiert und eine Konstitutionsformel vorgeschlagen, bei der die beiden Sauerstoffkerne in gemeinsamer Elektronen-Hülle sitzen und die Valenzrichtungen zu den Wasserstoffatomen bzw. Alkylgruppen um einen Winkel von etwa 70° von der OO-Achse abweichen.

Hrn. Prof. Dr. G. Scheibe danken wir für die liebenswürdige Überlassung der Apparatur und für seine wertvollen Ratschläge.

408. Julius v. Braun und Wilhelm Reinhardt: Konfigurations-Bestimmungen in der Terpen-Reihe, IV.: Die optisch aktiven Isopropyl-bernsteinsäuren.

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

(Eingegangen am 4. September 1929.)

Die erste Etappe auf dem Wege, der von der aktiven (rechtsdrehenden) β -Isopropyl-adipinsäure aus rechtsdrehendem Limonen zu einer der aktiven Weinsäuren zu führen hat, muß, wie dies in der II. Mitteilung¹⁾ auseinandergesetzt worden ist, in der künstlichen Darstellung der beiden aktiven Isopropyl-bernsteinsäuren bestehen. Wir konnten diese Darstellung, ausgehend von der inaktiven Isopropyl-bernsteinsäure, mit Hilfe von Strychnin durchführen, nachdem mit Brucin und Cinchonin angestellte Vorversuche uns wenig befriedigende Ergebnisse geliefert hatten.

Die *d*, *l*-Isopropyl-bernsteinsäure läßt sich, ausgehend vom α -Brom-isovaleriansäure- und Natrium-malonsäure-ester²⁾, leicht in größerer Menge darstellen; sie siedet — im Gegensatz zu Semmlers Angabe³⁾ (212° unter 12 mm) — unter 15 mm bei 130°, geht dabei aber weitgehend in ihr Anhydrid über; beim Versetzen des wasserhellen, nur langsam krystallisierenden Destillats mit konz. Salzsäure erhält man in wenigen Augenblicken die Säure als farblose Krystallmasse, die nach dem Umlösen aus Wasser scharf bei 116° schmilzt. Ihre Löslichkeit in Wasser von Raumtemperatur ist (im Gegensatz zur Löslichkeit der aktiven Komponenten, vergl. unten) gering, denn 100 g einer bei 20° gesättigten Lösung enthalten nur 6.27 g. Dieser Löslichkeits-Unterschied, in Verbindung mit dem viel geringeren Unterschied der Löslichkeiten der Strychninsalze, bedingte das folgende, etwas langwierige Trennungs-Verfahren:

1 Mol. Säure (A) und die 13-fache Menge Wasser wurde auf dem Wasserbade angewärmt und 2 Mol. Strychnin eingerührt. Nachdem alles in Lösung

1) B. 62, 1050 [1929].

2) Beilstein, II 680.

3) B. 33, 2457 [1900].

gegangen war, wurde langsam erkalten und 24 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen: das Strychninsalz der *rechts*-Säure (B) scheidet sich unter diesen Bedingungen in gut ausgebildeten, farblosen, bei 129–131° schmelzenden Krystallen, jedoch nur in geringer Ausbeute (etwas über 15% des Ausgangsmaterials), ab. Nach dem Lösen in Wasser, Ausfällen des Strychnins mit Soda, Ansäuern mit HCl und Eindampfen liefert es eine Säure (C), die von 82–88° schmilzt und in etwa 10-proz. wäßriger Lösung eine spezif. Drehung von ungefähr +18° zeigt.

Das Filtrat von B liefert, wenn man es von Strychnin befreit und auf Isopropyl-bernsteinsäure verarbeitet, in mehr als 80% Ausbeute ein bei 75–100° schmelzendes, schwächer linksdrehendes Produkt (D), das durch Umkrystallisieren aus möglichst wenig Wasser etwas mehr als $\frac{2}{3}$ als reine inaktive Isopropyl-bernsteinsäure (A') zu isolieren gestattet. Aus dem Filtrat kann eine bei 75–90° schmelzende linksdrehende Säure (F) gefaßt werden, deren spezif. Drehung etwa halb so groß wie die Rechtsdrehung von C ist. Dieselbe Trennung, auf A' angewandt, führt mit annähernd derselben prozentualen Ausbeute zur *rechts*-Säure C', *d,l*-Säure A'' und *links*-Säure F' und kann beliebig oft wiederholt werden.

Um aus A' + A'' + A''' usw. die rechtsdrehende Säure möglichst rein und einheitlich zu fassen, wurden die Krystall-Fractionen, die schwach gefärbt und von sehr ähnlichem Drehungsvermögen waren, vereinigt, in wäßriger Lösung mit Tierkohle entfärbt und von neuem mit Strychnin, ähnlich wie A, angesetzt. Das nunmehr in 30% Ausbeute gewonnene Salz zeigte den Schmp. 130–132° und lieferte eine Säure, die bei 86–88° schmolz und in 10-proz. H₂O-Lösung eine spezif. Drehung von +23.8° zeigte. Ein nochmaliger Ansatz mit Strychnin führte zu einem Produkt, das nur noch wenig verschieden war und seine Eigenschaften beim abermaligen Binden an Strychnin bzw. Umkrystallisieren aus Wasser nicht mehr änderte. Der Schmp. der reinen (+)-Isopropyl-bernsteinsäure liegt bei 87–88°.

0.1134 g Sbst.: 0.2166 g CO₂, 0.0795 g H₂O.

C₇H₁₂O₄. Ber. C 52.47, H 7.55. Gef. C 52.10, H 7.84.

Die spezif. Drehung in 10.16-proz. wäßriger Lösung beträgt +24.01°, eine bei 20° gesättigte wäßrige Lösung enthält 47.89 g Säure: die Verhältnisse liegen hier also genau umgekehrt wie in der β-Isopropyl-adipinsäure-Reihe, wo die aktiven Formen, die übrigens nur wenig tiefer als die *d,l*-Form schmelzen, in Wasser schwerer löslich sind.

Zur Charakterisierung der Säure stellten wir ihr Anilid dar, indem wir auf sie erst unter Kühlung, dann unter schwachem Erwärmen 2 Mol. PCl₅ und dann Anilin im Überschuß einwirken ließen; das in der üblichen Weise isolierte Anilid zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Holzgeist den Schmp. 200° und erwies sich stark linksdrehend.

0.1294 g Sbst.: 10.3 ccm N (24°, 758 mm).

C₁₈H₂₂O₂N₂. Ber. N 9.03. Gef. N 9.13.

$[\alpha]_D^{20} = (-0.49^\circ \times 100) : (0.5 \times 0.8197 \times 3.275) = -36.5^\circ$ (in Alkohol).

Zur Darstellung der Linksform der Isopropyl-bernsteinsäure wurden die Fractionen F, F', F'' usw., deren Linksdrehung viel geringer als 24° war, vereinigt, mit Tierkohle gereinigt und mehrmals aus Wasser umkrystallisiert, wobei der sich zuerst abscheidende, schwerer lösliche Teil jedesmal entfernt und die Mutterlauge eingedampft wurde. Wir konnten so nach 3-maliger Wiederholung der Operation zu einer Säure kommen, deren Schmp. bei 70–75° und deren spezif. Drehung zwischen –18° und

— 19° lag. Da ein weiteres Umkrystallisieren keine Änderung herbeiführte und es nahe lag anzunehmen, daß eine kleine, durch die vielen Operationen erzeugte Verunreinigung störend wirkte, wurde eine Reinigung durch den Ester hindurch angewandt.

Der Äthylester der (–)-Isopropyl-bernsteinsäure ließ sich leicht in der üblichen Weise gewinnen und gestattete, den Hauptteil als einheitlich bei 119–120° siedende, analysenreine Flüssigkeit zu fassen.

0.1293 g Subst.: 0.2894 g CO₂, 0.1101 g H₂O.

C₁₁H₂₀O₄. Ber. C 61.11, H 9.26. Gef. C 61.04, H 9.53.

$[\alpha]_D^{20} = -14.9^{\circ}/0.9896 = -15.05^{\circ}$ (unverdünnt).

Seine Verseifung lieferte eine Säure, die sich von der +-Säure nur noch wenig verschieden erwies: sie schmolz bei 85–90° und zeigte in 10-proz. wäßriger Lösung eine spezif. Drehung, die etwas größer als 21° war.

409. Ernst Kleucker: Bemerkungen zu der Mitteilung der HHrn. Ernst Bergmann und Jenö Hervey: „Über das Auftreten von freien substituierten Methylenen bei chemischen Reaktionen“¹⁾.

(Eingegangen am 14. September 1929.)

Wie schon vor längerer Zeit von Reißert²⁾ mitgeteilt wurde, lassen sich *o*- und *p*-Nitro-toluol in der Methylgruppe kondensieren. Nun wird die Beweglichkeit von Wasserstoffatomen durch Einführung von Halogen in sog. reaktionsfähige Methylengruppen im allgemeinen verstärkt. Entgegen der Ansicht der HHrn. Bergmann und Hervey enthält daher *o*- und *p*-Nitro-benzylchlorid in der Chlormethylgruppe bewegliche Wasserstoffatome, die ich auch durch eine ebenfalls von Reißert angegebene Farb-reaktion mittels *m*-Dinitro-benzols nachweisen konnte³⁾.

Hält sich demnach das *p*-Nitro-benzylchlorid ganz im Rahmen der früher von mir angeführten Regel, daß sich die Äthylenoxyd-Bildung durch Kondensation von Körpern mit Carbonylgruppen und solchen mit halogen-substituierten, reaktionsfähigen Methylengruppen vollzieht, so bildet auch das Benzylchlorid, das keine derartige Gruppe enthält, keine Ausnahme davon, denn es geht diese Reaktion nicht ein.

Die Substanz, welche die beiden HHrn. Verfasser als Reaktionsprodukt zwischen Benzylchlorid und *p*-Nitro-benzaldehyd in einer für eine Analyse nicht zureichenden Menge in Händen hatten, kann unmöglich die von ihnen angenommene Struktur haben. Läßt sich das schon vermuten, weil dieses angebliche *p*-Nitro-stilbenoxyd vom Schmp. 187–189° im Vergleich mit den höher nitrirten isomeren *o,p'*-Dinitro-stilbenoxyden (Schmp. 160–161° und 111°) viel zu hoch schmilzt, so findet diese Vermutung eine Bestätigung durch die Tatsache, daß Chrzescinski in seiner

¹⁾ B. 62, 893 [1929], April-Heft.

²⁾ B. 30, 1030 [1897], 31, 397 [1898].

³⁾ siehe B. 55, 1640 [1922], Fußnote 1.