

6. O. Schütz und W. Marckwald: Ueber optisch-active Valeriansäure.

[Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium zu Berlin.]

(Vorgetragen von Hrn. Marckwald in der Sitzung vom 25. November.)

Die durch Oxydation des optisch-activen (linksdrehenden) Amylalkohols entstehende Rechtsvaleriansäure ist schon vielfach untersucht worden. Indessen gehen die Angaben der verschiedenen Autoren besonders über die Stärke des Drehungsvermögens dieser Säure ebenso stark aus einander, wie diejenigen über das Drehungsvermögen des activen Amylalkohols. Zur Abscheidung des activen Amylalkohols aus dem Fuselöl sind zwei Verfahren angewandt worden. Das Pasteur'sche besteht darin, dass das Alkoholgemenge in die Alkylschwefelsäuren übergeführt und diese durch fractionirte Krystallisation der Baryumsalze getrennt werden. Aus dem löslicheren Salze konnte Pasteur¹⁾ einen Amylalkohol regeneriren, der den Drehungswinkel $\alpha_D = -4^\circ$ zeigte, woraus sich die spec. Drehung $[\alpha]_D = -4.4^\circ$ berechnet. Ein stärker drehender Amylalkohol ist nach diesem Verfahren auch bei späteren Anwendungen²⁾ desselben nicht erhalten worden.

Das zweite, wirksamere Verfahren zur Abscheidung des activen Amylalkohols ist von Le Bel³⁾ aufgefunden worden. Es beruht auf der Beobachtung, dass der active Bestandtheil des Fuselöls von Salzsäure schwieriger angegriffen und in Chlorid verwandelt wird, wie der inactive Amylalkohol. Als daher Le Bel das Fuselöl so lange mit zur völligen Umsetzung unzureichenden Mengen Salzsäure behandelte, bis das Drehungsvermögen des unangegriffenen Theils des Alkohols nicht mehr zunahm, gelang es ihm einen Alkohol vom Drehungswinkel $[\alpha]_D = -4.53$ bis -4.63 zu erhalten, dessen spec. Drehung sich also auf -5.6 bis -5.7 berechnet. Le Bel hat bereits darauf hingewiesen, dass auch sein Verfahren keine Garantie dafür bietet, dass der dadurch gewonnene active Amylalkohol wirklich von inactivem gänzlich befreit ist. Denn es wird sich schliesslich ein Gemenge der beiden Alkohole in solchem Verhältniss bilden, dass die Salzsäure einen ebenso grossen Bruchtheil eines jeden angreift, als von ihm in dem Gemenge enthalten ist.

Hiernach war es wahrscheinlich, dass reiner activer Amylalkohol überhaupt noch nicht bekannt ist. Da nun, wie oben erwähnt, die active Valeriansäure bisher nur durch Oxydation des activen Amyl-

¹⁾ Compt. rend. 41, 296.

²⁾ Vergl. Pedler, Ann. d. Chem. 147, 245.

Erlenmeyer und Hell, Ann. d. Chem. 160, 283.

³⁾ Bull. soc. chim. [2] 21, 542.

alkohols erhalten worden ist, so konnte auch diese kein chemisches Individuum darstellen. In den älteren Untersuchungen schwanken die Angaben über das spec. Drehungsvermögen der Säure zwischen $+3.4^0$ und $+4.6^0$. Erst in neuester Zeit haben unabhängig von einander Rogers¹⁾ und Guye und Chavanne²⁾ eine Säure von viel grösserem Drehungsvermögen erhalten. Ersterer ging von einem nach dem Le Bel'schen Verfahren bereiteten Amylalkohol aus, der ein spezifisches Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -5.2^0$ bei 22^0 zeigte und gewann daraus eine Säure, für die $[\alpha]_D = +13.9^0$ bei 22^0 beobachtet wurde. Guye und Chavanne wandten zur Oxydation einen ihnen zufällig zugänglichen Amylalkohol von der spec. Drehung $[\alpha]_D = -4.4^0$ an und erhielten eine Säure, deren spec. Drehung $[\alpha]_D = +13.64$ betrug.

Um zu völlig reiner activer Valeriansäure zu gelangen, haben wir einen anderen Weg eingeschlagen. Wir gingen von der synthetischen 2-Methylbutansäure, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$, aus, die wir nach der Vorschrift von Conrad und Bischoff³⁾ darstellten und suchten diese inactive Säure vermittelst der bekannten Methode, durch ein Salz mit einer optisch activen Base hindurchgehend, in die activen Bestandtheile zu zerlegen. Hierbei begegneten wir unerwarteten Schwierigkeiten. Ein Theil der für diese Zwecke sonst geeigneten Alkaloïde lieferte keine krystallisirten Salze mit der Säure, ein anderer Theil erwies sich der schwachen Säure gegenüber zu schwach basisch, sodass die Salze nicht unzersetzt umkrystallisirt und ihre Lösungen nicht unzersetzt eingedampft werden konnten. Beide Uebelstände fielen beim Brucinsalz weg, welches aus wässriger Lösung sehr gut krystallisirte und dessen Lösung sich, fast ohne dass sich Säure verflüchtigte, eindampfen liess. Wir blieben daher beim Brucinsalz stehen, obwohl sich auch hier der Versuch durch ein überraschendes Hinderniss, das sich erst im Laufe der Untersuchung herausstellte, schwieriger gestaltete. Ohne dass dafür ein theoretischer Grund einzusehen wäre und im Gegensatz zu allen bisher bei analogen Versuchen gemachten Erfahrungen, sind nämlich das *l*-valeriansaure und das *d*-valeriansaure Brucin isomorph. Infolgedessen ist die Trennung des Salzgemenges weit langsamer und erst durch eine viel grössere Zahl von Krystallisationen zu erzielen, wie dies sonst der Fall zu sein pflegt. Wie in vielen anderen Fällen, so ist es auch in diesem nur gelungen, das schwerer lösliche Salz, das *l*-valeriansaure, in reinem Zustande zu gewinnen, während das Salz der Rechtssäure nur bis zu einem gewissen Grade von dem Salz der Linkssäure befreit werden konnte.

Wir gingen von einem Rohbrucin aus, von welchem 990 g mit 200 g 2-Methylbutansäure, also etwas mehr als der berechneten

¹⁾ Journ. chem. Soc. 1893, 1330.

²⁾ Compt. rend. 116, 1454.

³⁾ Ann. d. Chem. 204, 151.

Menge, und 1.8 L Wasser auf dem Wasserbade bis zur völligen Lösung erwärmt wurden. Beim Erkalten und nach zwölfstündigem Stehen schieden sich ca. 800 g Salz in grossen derben Krystallen aus. Die darin enthaltene Säure zeigte im 1 dm-Rohr den Drehungswinkel $\alpha_D = -2.5^\circ$. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus der anderthalbfachen Menge Wassers schieden sich 610 g Salz aus, welche eine Säure vom Drehungswinkel $\alpha_D = -3.7^\circ$ lieferten. Das Drehungsvermögen hatte also um -1.2° zugenommen. In gleichem Maasse nahm das Drehungsvermögen der Säure bei wiederholtem Umkrystallisiren des Salzes aus der anderthalbfachen Menge Wassers stetig zu. Gleichzeitig verringerte sich die Löslichkeit des Salzes in kaltem Wasser beträchtlich. Nach zwölfmaliger Krystallisation zeigte die Säure den Drehungswinkel -14° . Dabei war die Salzmenge auf 35 g zusammengeschmolzen. Man musste daher durch Aufarbeiten der Mutterlaugen hinreichend oft und rationell durchgeführtes Umkrystallisiren des daraus gewonnenen Salzes aus den besseren Laugen und schliesslich aus reinem Wasser grössere Mengen von jenem Salze beschaffen, dessen Säure ein Drehungsvermögen von ca. -14° zeigte. Wir gelangten so zu 160 g von diesem Salze. Bei weiterem Umkrystallisiren desselben nahm nun das Drehungsvermögen der Säure in auffallend geringerem Maasse als früher zu, und der Grad der Zunahme verringerte sich sehr schnell, wie die folgende Tabelle zeigt.

Anzahl der Krystallisationen	Drehungswinkel ¹⁾ α_D für 100 mm-Rohr.	Zunahme der Drehung.
2	-15.2°	1.2°
2	-15.9°	0.7°
2	-16.2°	0.3°
2	-16.3°	0.1°
1	-16.3°	0.0°

Nachdem so die Gewinnung der reinen *l*-2-Methylbutansäure gelungen war, wurde aus den Mutterlaugen des Brucinsalzes das Salz der Rechtssäure abzuscheiden unternommen. Aus den ersten Laugen schied sich zunächst ein Salz aus, das eine nahezu inactive Säure lieferte. Bei weiterem Einengen erhielt man Krystallisationen, die stark rechtsdrehende Säure enthielten. Die aus der Lauge abgeschiedene Säure aber zeigte, je mehr Salz auskrystallisirte, um so stärkere Rechtsdrehung. Das erreichte jedoch sein Ende, als die in der Lauge enthaltene Säure einen Drehungswinkel von $+10^\circ$ im 100 mm-Rohr zeigte. Aus dieser Lauge schied sich fernerhin eine Krystallisation aus, welche eine Säure von gleichem Drehungsvermögen enthielt, wie das in der Lauge verbleibende Salz. Demnach

¹⁾ Diese Bestimmungen wurden ohne Messung der Temperatur im warmen Sommer ausgeführt.

war eine weitere Anreicherung der Rechtssäure auf diesem Wege nicht zu erzielen.

Wie ich schon oben erwähnte, deutete das geschilderte Verhalten der Brucinsalze bei der Krystallisation und der Augenschein darauf hin, dass das *l*-valeriansaure und *d*-valeriansaure Brucin isomorph seien. Hr. Dr. Fock hat die krystallographische Untersuchung verschiedener Salze, des reinen *l*-valeriansauren Brucins, des Salzes, welches eine $+10^{\circ}$ drehende Säure enthielt, und eines Salzes, welches eine nahezu inactive Säure lieferte, unternommen und dabei unsere Vermuthung bestätigt gefunden. Er theilt uns darüber gütigst das Folgende mit:

Krystallform: Monoklin, hemimorph.

$$a : b : c = 2.22860 : 1 : 1.4983$$

$$\beta = 82^{\circ} 40'$$

Beobachtete Formen:

$$a = (100) \infty P \infty; c = (001) 0 P; m = (110) \infty P; q = (011) P \infty \\ \text{und } o = (\bar{1}11) + P.$$

Die etwas gelblich gefärbten Krystalle sind prismatisch nach der Symmetrieaxe und bis zu 15 mm lang und 5 mm dick. Von den angegebenen Formen ist das Prisma *m* (110) nur am rechten Ende ausgebildet, während das Doma *q* (011) einzig am linken Ende erscheint. Die Pyramide *o* ($\bar{1}11$) wurde nur bei einigen wenigen Individuen am rechten Ende beobachtet. Sowohl das Salz, welches die Linkssäure wie das, welches die Rechtssäure enthielt, zeigte genau dieselben Formen, wie dasjenige, welches inactive Säure enthielt, und auch die isomorphen Mischkrystalle liessen keinen Unterschied erkennen. In den Winkeln machte sich überall, trotz der guten Ausbildung, ein starkes Schwanken von $1-2^{\circ}$ bemerkbar.

	Beobachtet	Berechnet
$a : c = (100) : (001)$	$82^{\circ} 40'$	—
$m : m = (110) : (\bar{1}10)$	$47^{\circ} 36'$	—
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	$67^{\circ} 50'$	—
$c : m = (001) : (110)$	$86^{\circ} 57'$	$87^{\circ} 3'$
$a : q = (100) : (0\bar{1}1)$	$86^{\circ} 6'$	$85^{\circ} 55'$
$c : o = (001) : (\bar{1}11)$	$60^{\circ} 20'$	$60^{\circ} 32'$
$o : o = (\bar{1}11) : (11\bar{1})$	—	$74^{\circ} 11'$
$o : a = (\bar{1}11) : (100)$	—	$73^{\circ} 33'$
$o : m = (\bar{1}11) : (110)$	$51^{\circ} 41'$	$52^{\circ} 1'$

Spaltbarkeit vollkommen nach *a* (100), minder vollkommen nach *c* (001). Ebene der optischen Axen (010). Erste Mittellinie = Axe C. $2E = 86^{\circ}$ (nach Schätzung). Die Herstellung einer Platte nach

(010) behufs Ausführung genauer Messungen stiess wegen der vollkommenen Spaltbarkeit und Weichheit des Materials auf Schwierigkeiten.

Das links- und rechtsvaleriansaure Brucin krystallisiren mit 3 Mol. Wasser, welche sie im evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure nur langsam vollständig verlieren.

Analyse: Berechnet für $(C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot C_5H_{10}O_2 + 3 H_2O)$.

Procente: H_2O 9.83.

Gef. *l*-Salz » » 9.75.

d-Salz » » 9.87.

Die bei der Verbrennung, sowohl des wasserhaltigen, wie des wasserfreien Salzes erhaltenen analytischen Daten stimmen nur annähernd mit den von der Theorie geforderten überein. Die Ursache dürfte darin liegen, dass unreines Brucin für die Versuche verwandt wurde.

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{63}N_2O_6 + 3 H_2O$.

Procente: C 61.1, H 7.6.

Gef. » » 59.8, 59.7, » 7.7, 7.8.

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{63}N_2O_6$.

Procente: C 67.7, H 7.3.

Gef. » » 66.5, » 7.7.

Das wasserhaltige *l*-valeriansaure Brucin sintert bei 95° zusammen und schmilzt bei 100° , das wasserfreie Salz sintert bei 80° und schmilzt bei 88° zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 94° klar wird. Das *d*-valeriansaure Brucin (aus Säure vom Drehungswinkel $+1^{(0)}$) sintert wasserhaltig bei 93° zusammen und schmilzt bei 95° , wasserfrei schmilzt es zwischen $60-63^{\circ}$.

Physikalische Eigenschaften der *l*-2-Methylbutansäure.

Die *l*-Valeriansäure zeigt bei 20° das spec. Gew. $d_{20}^{20} = 0.936$; also $d_4^{20} = 0.934$. Dasselbe ist nicht deutlich verschieden von dem der inactiven Säure, für welche $d_{20}^{20} = 0.938$ beobachtet wurde. Die kleine Differenz kann bei der grossen Hygroskopicität der Säuren durch einen geringen Wassergehalt der inactiven Säure verursacht sein. Es wurden ferner für die active Säure bestimmt $d_0^{20} = 0.954$; $d_4^{30} = 0.926$.

Weder die active, noch die inactive Säure liess sich bei Temperaturen bis zu -80° herab zum Erstarren bringen. Der Siedepunkt beider wurde bei $173-174^{\circ}$ beobachtet.

Aus den nachfolgenden Tabellen ergibt sich die Rotationsdispersion der *l*-Valeriansäure. Zur Erzeugung des Lichts von gewünschter Wellenlänge wurden die Landolt'schen ¹⁾ Strahlenfilter benutzt.

¹⁾ Diese Berichte 27, 2872.

Temperatur 20°.

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{ld}; l = 1.0000 \text{ dm}; d_4^{20} = 0.934.$$

Roth $\lambda = 665.9 \mu\mu$	$\alpha^{20} = 12.61^0$	$[\alpha] = 13.50^0$
Gelb (Na) $\lambda = 589.2 \mu\mu$	$\alpha^{20} = 16.67^0$	$[\alpha] = 17.85^0$
Grün $\lambda = 533.0 \mu\mu$	$\alpha^{20} = 21.08^0$	$[\alpha] = 22.57^0$
Hellblau $\lambda = 488.5 \mu\mu$	$\alpha^{20} = 25.92^0$	$[\alpha] = 27.75^0$
Dunkelblau $\lambda = 448.2 \mu\mu$	$\alpha^{20} = 31.93^0$	$[\alpha] = 34.19^0$

Temperatur 30°.

$$l = 1.0001; d_4^{30} = 0.926.$$

Roth	$\alpha^{30} = 11.97^0$	$[\alpha] = 12.91^0$	$[\alpha^{20}] - [\alpha^{30}] = 0.59^0$
Gelb	$\alpha^{30} = 15.78^0$	$[\alpha] = 17.02^0$	$[\alpha^{20}] - [\alpha^{30}] = 0.83^0$
Grün	$\alpha^{30} = 19.87^0$	$[\alpha] = 21.44^0$	$[\alpha^{20}] - [\alpha^{30}] = 1.13^0$
Hellblau	$\alpha^{30} = 24.73^0$	$[\alpha] = 26.29^0$	$[\alpha^{20}] - [\alpha^{30}] = 1.46^0$
Dunkelblau	$\alpha^{30} = 30.25^0$	$[\alpha] = 32.63^0$	$[\alpha^{20}] - [\alpha^{30}] = 1.56^0$

Die Salze der *l*-Valeriansäure sind denen der inactiven Säure ¹⁾ äusserst ähnlich. Die Baryumsalze beider Säuren bilden amorphe, gummiartige Massen, die Kupfersalze blaugrüne, krystallinische Niederschläge.

Die Zink- und Calciumsalze zeigen übereinstimmend die charakteristische Eigenschaft, in heissem Wasser schwerer als in kaltem löslich zu sein, sich also beim Erhitzen ihrer Lösung abzuscheiden. Wie das Calciumsalz der inactiven Säure, so krystallisirt das der activen mit 5 Mol. Wasser, die es zum Theil schon an der Luft verliert. Eine Krystallwasserbestimmung, die mit frisch制备etem Salz ausgeführt wurde, ergab:

Analyse: Ber. für $(C_5H_9O_2)_2Ca + 5H_2O$.Procente: H_2O 27.1.

Gef. » » 27.0.

Ein Salz, welches zwei Monate an der Luft gelegen hatte, enthielt nur $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser.

Analyse: Ber. für $(C_5H_9O_2)_2Ca + 1\frac{1}{2}H_2O$.Procente: H_2O 10.0.

Gef. » » 10.2.

Das wasserfreie Salz ergab:

Analyse: Ber. für $(C_5H_9O_2)_2Ca$.Procente: CaO 23.1.

Gef. » » 23.3.

Das Silbersalz der activen Säure, welches sich beim Vermischen sehr verdünnter heisser Lösungen von *l*-valeriansaurem Natrium und Silbernitrat langsam in federförmig gruppirten, glänzenden Nadeln ausscheidet, ist wasserfrei.

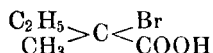
¹⁾ Vergl. Sedlitzky, Monatsh. f. Chem. 8, 573; Conrad und Bischoff Ann. d. Chem. 204, 151; Schmidt, Ann. d. Chem. 208, 256.

Ber. für $C_5H_9O_2Ag$.

Procente: Ag 51.6.
Gef. » » 51.2.

Dieses Salz unterscheidet sich von dem der inactiven Säure durch seine geringere Löslichkeit in Wasser. Für das letztere Salz haben Sedlitzky und Conrad und Bischoff¹⁾ die Löslichkeit bei 20° in 100 Theilen Wasser zu 1.1819 bestimmt. Wir fanden für das Salz der activen Säure in 100 ccm Lösung bei 16° 0.675 g und 0.692 g Salz.

Wir haben versucht durch Bromiren der activen Valeriansäure zu einer activen α -Bromvaleriansäure zu gelangen. Die Darstellung dieser Verbindung von der Formel



hätte ein besonderes Interesse beansprucht. Es scheinen nämlich, abgesehen von den Verbindungen der Cystinklasse, für die eine derartige Constitution angenommen wird, noch keine optisch active Verbindung von bekannter Constitution erhalten worden zu sein, in denen das asymmetrische Kohlenstoffatom mit keinem Wasserstoffatom verbunden ist²⁾.

Wir haben nach dem Volhard'schen Verfahren Brom bei Gegenwart von Phosphor auf die inactive Valeriansäure einwirken lassen. Um bei möglichst niedriger Temperatur arbeiten zu können, wurde ein starker Ueberschuss von Brom angewandt, und nach dem Eintragen des gesammten Broms unter guter Kühlung die Masse einen Tag lang stehen gelassen. Dann erst erhitze man zur Beendigung der Reaction auf dem Wasserbade. Das auf dem üblichen Wege weiter behandelte Product lieferte in nahezu quantitativer Ausbeute eine völlig inactive 2-Brom-2-Methylbutansäure, die offenbar identisch ist mit der von Böcking³⁾ durch Bromiren der Methyläthyleessigsäure bei 150—160° erhaltenen Säure. Sie siedet unter 50 mm Druck bei 140° und stellt ein farbloses Oel von schwachem Geruch dar, das in Wasser wenig löslich, mit Alkohol und Aether mischbar ist.

Analyse: Ber. für $C_5H_9BrO_2$.

Procente: Br 44.2.
Gef. » » 44.0.

Es hatte demnach bei der Bromirung der activen Valeriansäure vollständige Racemisirung stattgefunden. In der That lieferte die ge-

¹⁾ a. a. O.

²⁾ Versuche zur Darstellung solcher Verbindungen habe ich bereits in Angriff genommen. W. Marckwald.

³⁾ Ann. d. Chem. 204, 23.

bromte Säure bei der Reduction mit Natriumamalgam glatt die inactive 2-Methylbutansäure.

Es sei zum Schluss dieser Abhandlung darauf hingewiesen, dass die relativ reinste active Valeriansäure, die bei früheren Untersuchungen beschrieben worden ist, wie sich aus dem Vergleich des angegebenen Drehungsvermögens mit dem nunmehr festgestellten der reinen Säure ergibt, noch 20—25 pCt. Verunreinigungen enthalten hat. Demgemäss ist auch der active Amylalkohol als ein chemisches Individuum nicht zu betrachten, und stellen alle Derivate desselben und die früher beschriebenen, zahlreichen Derivate der activen Valeriansäure Gemenge dar.

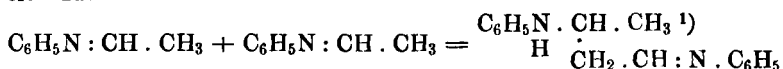
Berlin, im December 1895.

7. W. v. Miller und J. Plöchl: Ueber Thioaldolanilin und Aldehydgrün.

[Mittheil. aus dem chem. Laboratorium der techn. Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 13. November.)

In unserer gemeinschaftlichen Abhandlung über Aldehydgrün haben wir dargethan, dass dieser Farbstoff aus dem Pararosanilin durch Einwirkung von Paraldehyd und Schwefelsäure in der Weise entsteht, dass von den drei Amidogruppen die eine chinaldisirt wird, während die beiden anderen in die Anhydroverbindungen von Aldol übergeführt werden, worin also noch die den Schiff'schen Basen eigene Atomgruppe :C:N. zweimal enthalten ist. Diese Gruppe besitzt nun, wie wir bei verschiedenen Gelegenheiten constatiren konnten, ein charakteristisches Anlagerungsvermögen für elementare Körper sowohl wie für einfacher zusammengesetzte Verbindungen: in einzelnen Fällen ist sie sogar so reactionsfähig, dass sich 2 Mol. derselben Base unter sich im Sinne der Aldolcondensation vereinigen. Dasselbe ist durchweg der Fall bei den Anhydroverbindungen der 2 reactionsfähigsten Aldehyde des Acet- und Propionaldehyds mit den primären aromatischen Aminen, z. B. Aethylidenanilin condensirt sich zu:



¹⁾ Bemerkenswerth ist, dass schon Bischler (diese Berichte 25, 2864), ohne von der Existenz dieses Körpers Kenntniss zu haben, denselben als Durchgangsproduct bei der Doebner- v. Miller'schen Chinaldinsynthese angenommen hat.