

Zur Darstellung dieser Verbindung braucht man nicht vom Thioharnstoff auszugehen. Die Bildung vollzieht sich direct aus Thiophosgen und *o*-Chloranilin, wenn man, wie oben angegeben, verfährt, aber die Componenten im Verhältniss von ein auf drei Moleküle wirken lässt. Das Senföl wird aus der Benzollösung als Oel erhalten, welches bei 248° siedet und auch im reinen Zustande in der Kälte nicht erstarrt.



Ber. N 8.28, Gef. N 8.42.

Aus dem *o*-Chlorphenylsenföl wurde durch Einwirkung von Anilin der *o*-Chlordiphenylthioharnstoff dargestellt und völlig identisch mit dem aus Phenylsenföl und *o*-Chloranilin erhaltenen Product gefunden. Die Verbindung ist in kaltem Alkohol schwer, in heissem leicht löslich und schmilzt bei 163°.



Ber. N 10.68. Gef. N 10.50.

Ob das eigenartige Verhalten des *o*-Chloranilins gegen Schwefelkohlenstoff auf sterische Behinderung zurückzuführen ist, welche sich allerdings beim *o*-Toluidin nicht merklich geltend macht, beabsichtige ich weiter zu untersuchen.

Berlin, im April 1899.

W. Marckwald.

163. W. Marckwald: Ueber die Silbersalze der *d*-, *l*- und *dl*-Methyläthylessigsäure und die Synthese der *d*-Valeriansäure.

[Aus dem II. chem. Univers.-Labor. zu Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 27. März.)

In einer »Ueber Racemkörper« betitelten Abhandlung hat F. W. Küster¹⁾ aus den für das Silbersalz der activen und inactiven Methyläthylessigsäure vorliegenden Löslichkeitsangaben den Schluss gezogen, dass das leichter lösliche, inactive Salz eine Racemverbindung sein müsse und ein inactives Gemenge nicht sein könne.

Die rechnerische Grundlage, auf welcher der Autor seine Schlüsse aufbaut, ist nicht einwandfrei. Er zieht die gesättigte *l*-Silbervaleratlösung²⁾, welche 7 g Salz im Liter enthält, als 0.03-normal, anstatt 0.033-normal in Rechnung, was einen Fehler von 10 pCt. bedeutet. Er nimmt ferner an, dass diese gesättigte Silbervaleratlösung, wie im allgemeinen 0.03-normale Lösungen von Salzen einwerthiger Säuren und Basen, zu 90 pCt. in die Ionen gespalten sei. Gegen diese An-

¹⁾ Diese Berichte 31, 1847.

²⁾ Schütz und Marckwald, diese Berichte 29, 58.

nahme sprechen aber die Untersuchungen, welche Rudolphi¹⁾ und H. Goldschmidt²⁾ über die Leitfähigkeit gesättigter Lösungen von Silber-Acetat, -Propionat, -Butyrat, -i-Butyrat, -i-Valerat angestellt haben. Berechnet man aus den von diesen Autoren gefundenen Werthen die elektrolytische Dissociation nach der Formel $i = \frac{\lambda_r}{\lambda_\infty}$, so ergeben sich in abgerundeten Zahlen folgende Werthe:

Concentr. d. gesätt. Lösung	Dissociation	
	Gef.	Ber. ³⁾
Acetat 0.07 n	71 pCt.	88.
Propionat 0.05 n	74 »	89.
Butyrat 0.03 n	70 »	90.
i-Butyrat 0.05 n	72 »	89.
i-Valerat 0.01 n	84 »	94.

Es genüge, hier auf diese Erscheinung aufmerksam zu machen. Die Frage zu erörtern, auf welche Ursache diese Abweichung zurückzuführen ist, würde an dieser Stelle zu weit führen. Jedenfalls stehen sie der Annahme Küster's, dass die gesättigte Lösung des activen Silbervalerats zu 90 pCt. in die Ionen gespalten sei, im Wege und erschüttern die daraus gezogenen Schlüsse.

Diese Ueberlegung veranlasste mich, mich mit den genannten Silbersalzen nochmals zu beschäftigen. Man konnte die Frage, ob das inactive Salz ein *dl*-Gemisch oder eine *r*-Verbindung darstellt, durch Lösungsversuche entscheiden, worauf erst kürzlich Bakhuis-Roozeboom⁴⁾ hingewiesen hat. Wenn man gleichzeitig inactives und actives Salz im Ueberschuss dem Wasser zur Lösung darbietet, so muss, wenn das inactive Salz *dl*-Gemisch ist, nur dieses in Lösung gehen und also eine inactive Lösung entstehen, im anderen Falle muss dagegen neben dem racemischen auch actives Salz in Lösung gehen.

Mit Versuchen in dieser Richtung beschäftigt, machte ich die überraschende Beobachtung, dass die Löslichkeitsangaben, die sich in der Litteratur über das inactive methyläthylessigsäure Silber finden, obwohl die Angaben verschiedener Autoren übereinstimmen, unrichtig sind. Die Löslichkeit dieses Salzes ist zuerst von Conrad und Bischoff⁵⁾ nach der V. Meyer'schen Methode⁶⁾ bestimmt worden.

Auf die Unsicherheit dieser Methode für schwerlösliche Verbindungen hat Raupenstrauch⁷⁾ bereits hingewiesen. Sie ergiebt sich auch aus den unzulässig grossen Abweichungen, welche die einzelnen

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 277.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 25, 91.

³⁾ Vergl. Nernst, Theor. Chem. S. 301.

⁴⁾ Diese Berichte, 32, 537.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 204, 157.

⁶⁾ Diese Berichte 8, 998.

⁷⁾ Monatshefte f. Chem. 6, 563.

Beobachtungen von Conrad und Bischoff zeigen. Sie bestimmten die Löslichkeit bei 20° zu 1.035, 1.170, 1.151, 1.128 Theile auf 100 Theile Wasser.

Sehr viel umfangreichere Bestimmungen der Löslichkeit dieses Salzes hat Sedlitzky¹⁾ nach der Raupenstrauch'schen Methode durchgeführt. Diese besteht darin, dass einerseits eine in der Wärme hergestellte, also für die Beobachtungstemperatur übersättigte Lösung (Abkühlungsmethode), andererseits eine kalte, ungesättigte Lösung mit überschüssigem Salz (Erwärmungsmethode) bei der Beobachtungstemperatur im Schüttelapparat bewegt wird. Ein solches Paar von Bestimmungen liefert also eine gegenseitige Controlle. Sedlitzky fand die Löslichkeit nach der Abkühlungsmethode bei 18° zu 1.1717 Theilen, nach der Erwärmungsmethode bei 20.3° zu 1.1809 Theilen auf je 100 Theile Wasser. Dazu ist zu bemerken, dass H. Goldschmidt²⁾ die Löslichkeit des Silber-Propionats und -Isobutyrats nicht in Uebereinstimmung mit den von Raupenstrauch nach seiner Methode ausgeführten Bestimmungen fand, wenn auch die Abweichungen nur einige Procente betrugen.

Nach meinen Beobachtungen nun ist die Löslichkeit des inactiven methyläthylessigsäuren Silbers viel geringer, als die genannten Autoren angeben. Alle im Folgenden erwähnten Löslichkeitsbestimmungen wurden so ausgeführt, dass entweder die heissgesättigte Lösung des Salzes erkalten gelassen oder auch das Salz mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser übergossen, in jedem Falle aber mit einem reichlichen Ueberschuss an ungelöstem Salz sechs Stunden lang mit einer kräftigen Schüttelmaschine bei der gewünschten Temperatur geschüttelt wurde. Die Lösungen wurden dann, da es mir auf eine über ein Procent hinausgehende Genauigkeit nicht ankam, in einfacher Weise schnell abfiltrirt, mit einer Normalpipette von 20 ccm abgemessen und die in diesem Volumen enthaltene Menge Salz durch Titration mit $\frac{1}{20}$ n-Ammoniumrhodanatlösung bestimmt. Hierbei diente Eisenammoniumsulfat als Indicator, doch ist zu beachten, dass valeriansaures Eisenoxyd in neutraler Lösung unlöslich, die Lösung also mit Schwefelsäure anzusäuern ist. Für das inactive Silbersalz fand ich die Löslichkeit bei 16° :

100 ccm Lösung enthalten 0.880 g Salz (durch Titration),
 » » » 0.869 g » (durch direkte Wägung³⁾).

Bei 20° enthalten 100 ccm Lösung, wie durch zwei von einander ganz unabhängige Einzelversuche ermittelt wurde, 0,939 g bzw. 0,942 g.

¹⁾ Monatshefte f. Chem. 8, 573. ²⁾ I. c.

³⁾ Beim Eindampfen der Lösung wird das Silbersalz etwas gebräunt abgeschieden. Deshalb ist diese Bestimmung ungenauer und hier nur zur Kontrolle angeführt.

Dies vorausgeschickt, komme ich nunmehr auf die Versuche zurück, welche die Frage entscheiden sollten, ob das inactive methyläthylessigsäure Silber ein *dl*-Gemisch oder eine *r*-Verbindung ist. 5 g des inactiven und 3 g des *l*-Salzes wurden in einem Kolben mit 400 ccm Wasser auf dem Wasserbade erwärmt, nach kräftigem Durchschütteln erkalten gelassen und dann bei 16° sechs Stunden lang geschüttelt. Dann wurde die Lösung abfiltrirt und in einem kleinen Theil die Concentration bestimmt. Dieselbe wurde zu 0.874 g Silbersalz auf 100 ccm Lösung gefunden, d. h. also genau so gross wie sie nach den oben angeführten Bestimmungen unter der Voraussetzung zu erwarten war, dass nur inactives Salz in Lösung gegangen war. Die Lösung war in Uebereinstimmung damit inaktiv. Da aber die Aktivität selbst einer gesättigten Lösung des *d*-valeriansauren Silbers wegen der Schwerlöslichkeit des Salzes sehr gering ist, so wurden 300 ccm der obigen Lösung mit der berechneten Menge Chlornatrium umgesetzt, die vom Chlorsilber abfiltrirte Lösung auf etwa $\frac{1}{20}$ ihres Volumens eingedampft, und diese concentrirte Lösung des Natriumsalzes im Polarisationsapparat geprüft und inaktiv befunden. Zur Gegenprobe wurde auch das von der obigen Lösung abfiltrirte Silbervalerat mit Kochsalz umgesetzt, und die Lösung des Natriumsalzes stark rechtsdrehend befunden.

Ein zweiter Versuch, dessen Ergebniss zwar nach dem Vorausgehenden selbstverständlich war, der aber eine willkommene Controlle desselben bildet, wurde in der Weise angestellt, dass 400 ccm einer gesättigten Lösung des *l*-Silbervalerats mit 5 g des inactiven Salzes bei 16° zwei Tage lang geschüttelt wurden. Dann wurde vom Ungelösten abfiltrirt. Das Filtrat war inaktiv, auch nachdem es in der oben beschriebenen Weise mit Kochsalz umgesetzt und concentrirt worden war. Die Concentration ergab sich zu 0.880 g Salz auf 100 ccm, also der Löslichkeit des inactiven Salzes entsprechend. Das als Bodenkörper zurückgebliebene Silbersalz wurde gleichfalls mit Chlornatrium umgesetzt und die optische Aktivität der Natriumsalzlösung festgestellt.

Durch diese Versuche ist bewiesen, dass das inactive methyläthylessigsäure Silber als *dl*-Silbervalerat anzusprechen ist. Dieses Ergebniss zeigte zugleich einen bequemen Weg an, um die Synthese der natürlichen, activen Valeriansäure, welche mir früher in Gemeinschaft mit Schütz¹⁾ nur unvollkommen gelungen war, zu Ende zu führen. Wir hatten durch Ueberführung der synthetischen Methyläthylessigsäure in das Brucinsalz und häufig fractionirte Krystallisationen des Salzes zwar reine *l*-Valeriansäure darstellen können, welche $\alpha_D = 16.67^\circ$ zeigte, dagegen hatten wir die *d*-Valeriansäure nur bis zu einem Drehungsvermögen $\alpha_D = 10^\circ$ anreichern können.

¹⁾ I. c.

Die *d*-Valeriansäure kann durch Oxydation des activen Amylalkohols ebensowenig in reinem Zustande gewonnen werden, wie dieser Alkohol selbst bisher rein dargestellt worden ist. Wohl aber hat H. J. Taverne¹⁾ die Säure als Spaltungsproduct des Convolvulins aufgefunden und isolirt. Die von uns synthetisch erhaltene Säure besteht, wie ihr Drehungsvermögen zeigt, aus einem Gemenge von etwa 60 Theilen *d*-Säure und 40 Theilen inaktiver Säure.

Nach den obigen Versuchsergebnissen musste es leicht gelingen, aus diesem Gemenge die active Säure in Form des Silbersalzes rein abzuscheiden. Zu dem Zwecke wurden 16.2 g der Säure von + 10° Drehungsvermögen mit Ammoniak neutralisiert, in 1.8 L Wasser gelöst, die siedende Lösung mit 27 g Silbernitrat, gelöst in 0.2 L Wasser, versetzt, aufgekocht und die fast klare Lösung erkalten gelassen. Da sich im Ganzen 33.4 g Silbersalz bilden konnten, wovon 20.0 g *d*-Salz und 13.4 g *dl*-Salz, so wurde die Menge des Wassers wie angegeben gewählt, damit alles *dl*-Salz in Lösung bleiben konnte. Das nach dem Erkalten auskrystallisierte Silbersalz (17 g) wurde, da es ohne Schütteln abgeschieden und daher vielleicht nicht völlig rein war, nach dem Abfiltriren nochmals aus siedendem Wasser umkristallisiert. Diese Operation ist zwar wegen der Schwerlöslichkeit des Salzes mit beträchtlichen Verlusten verknüpft, was aber bei dem rein theoretischen Interesse der Untersuchung nicht in Betracht kam. 8.5 g des so gewonnenen Silbersalzes wurden mit heissem Wasser übergossen, die berechnete Menge Chlornatrium zugefügt und durchgeschüttelt. Die vom Chlorsilber abfiltrirte Lösung des *d*-valeriansauren Natriums wurde auf etwa 15 ccm eingedampft und im Scheidetrichter mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt. Die Glaubersalzlösung wurde sodann von der oben schwimmenden Valeriansäure getrennt und noch zweimal ausgeäthert. Der ätherische Auszug wurde nach dem Abdunsten des Lösungsmittels mit dem Hauptproduct vereinigt, dieses über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und destillirt. Die constant bei 174° siedende Säure zeigte im 5 cm-Rohr bei Zimmertemperatur $\alpha_D = + 8^{\circ} 10'$; für die natürliche Säure ergiebt sich aus den Beobachtungen von Taverne in gleicher Schicht die Drehung + 8° 21' und aus unserer früheren Beobachtung der *l*-Säure — 8° 20' für eine Temperatur von 20°. Darnach lag also reine *d*-Valeriansäure vor.

Die *d*- und *l*-Valeriansäure müssen selbstverständlich in allen Eigenschaften, welche nicht von der sterischen Configuration abhängig sind, übereinstimmen. Das *d*-valeriansaure Silber zeigte nun nach den Angaben von Taverne eine wesentlich andere Löslichkeit in Wasser, als sie von Schütz und mir für das *l*-Salz gefunden worden

¹⁾ Rec. d. trav. chim. d. P.-B. 13, 187.

ist. Wir fanden in 100 ccm Lösung bei 16° in zwei Versuchen 0.675 g und 0.692 g und bei 18° 0.706 g *l*-valeriansaures Silber, dagegen fand Taverne, der die Bestimmung nach der V. Meyer'schen Methode vornahm, in vier unter einander übereinstimmenden Bestimmungen bei 15° die Löslichkeit des Silbersalzes der natürlichen *d*-Valeriansäure zu 1.16 g auf 100 ccm. Taverne erwähnt, dass dieses Salz demnach die gleiche Löslichkeit zeigt, wie sie für das inactive methyläthylessigsäure Silber angegeben ist, und betrachtet dies u. A. als einen Constitutionsbeweis für seine Säure.

Ich habe oben gezeigt, dass die Löslichkeit des inactiven Salzes sehr viel geringer ist, als früher angegeben worden ist. Ferner war die von Taverne anscheinend als selbstverständlich angenommene Uebereinstimmung in der Löslichkeit des activen und inactiven Silbersalzes durchaus unwahrscheinlich. Endlich aber mussten die beiden entgegengesetzt activen Salze übereinstimmende Löslichkeiten zeigen.

Ich habe daher zunächst die Löslichkeit des Silbersalzes meiner synthetischen *d*-Valeriansäure nach der angegebenen Methode bestimmt und fand, dass 100 ccm Lösung bei 16° 0.680 g, bei 20° 0.735 g (in einer zweiten Bestimmung 0.724 g) *d*-Salz enthalten. Es ergab sich also die erwartete Uebereinstimmung mit dem *l*-Salz. Ich habe sodann aus einer kleinen Probe der natürlichen *d*-Valeriansäure, welche mir Hr. Dr. Taverne für diesen Zweck gütigst zur Verfügung stellte, das Silbersalz dargestellt und fand in 100 ccm Lösung bei 20° 0.732 g Salz. Woher die abweichenden Beobachtungen von Taverne röhren, vermag ich nicht aufzuklären.

Die im Vorstehenden beschriebene Reindarstellung der *d*-Valeriansäure hat insofern ein gewisses allgemeineres Interesse, als es bei der üblichen Spaltung racemischer Verbindungen in die activen Componenten häufig nur gelingt, den einen activen Bestandtheil rein abzuscheiden. Man wird das anderseits resultirende Gemisch des entgegengesetzt activen Bestandtheiles und ungespaltener Racemverbindung dann entmischen können, wenn es gelingt, irgend ein Derivat der inactiven Verbindung aufzufinden, welches als *d-l*-Gemisch existirt. Uebrigens habe ich dieses Princip im hier besprochenen Falle nicht zum ersten Male durchgeführt, um die quantitative Entmischung einer Racemverbindung zu erreichen. In dem von mir beschriebenen Verfahren zur Gewinnung der *l*-Weinsäure¹⁾) habe ich bereits das im Verlaufe dieses Verfahrens resultirende Gemenge von Traubensäure und *d*-Weinsäure durch Ueberführung in die Natriumammoniumsalze nach diesem Princip entmischt.

Berlin, im April 1899.

¹⁾ Diese Berichte 29, 42.