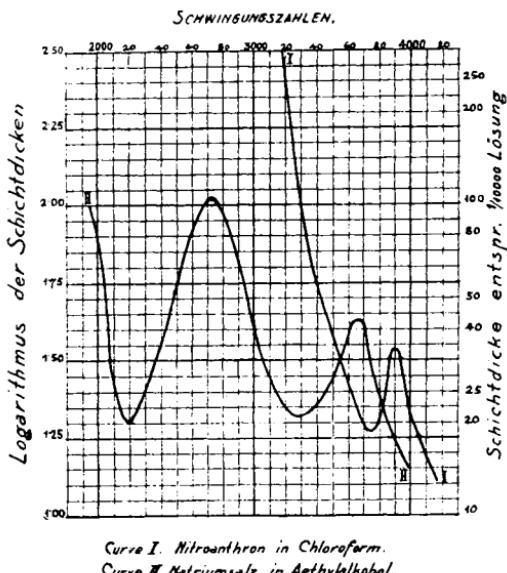


Die folgenden Photographien der Ultraviolettspektren zeigen den außerordentlichen Unterschied zwischen dem ketoiden Nitroanthron (I) und den chinoiden *aci*-Nitroanthronsalzen (II).



Curve I. Nitroanthron in Chloroform.  
Curve II. Natriumsalz in Äthylalkohol.

Zu den durch Aufnahme in Ultraviolettt hervortretenden zwei Banden der chinoiden Salze kommt sogar durch Photographie im sichtbaren Spektrum noch ein drittes Band hinzu, das in dem Diagramm nicht mit aufgenommen worden ist.

#### 190. Emil Fischer und Helmuth Scheibler:

#### Zur Kenntnis der Waldenschen Umkehrung. IV.<sup>1)</sup>

[Aus dem Chem. Inst. d. Univ. Berlin; vorgetr. in d. Sitzung von Hrn. E. Fischer.]

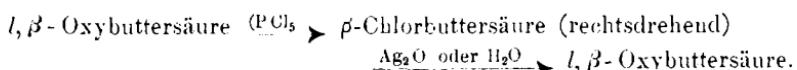
(Eingegangen am 24. März 1909.)

Alle bisherigen Versuche über die Veränderung der Konfiguration bei Substitution am asymmetrischen Kohlenstoffatom wurden mit  $\alpha$ -Derivaten von Säuren ausgeführt, weil sie besonders leicht zugänglich und auch reaktionsfähiger sind als ihre Isomeren. Für die theoretische Deutung der Waldenschen Umkehrung scheint es aber

<sup>1)</sup> Vergl. frühere Mitteilungen, diese Berichte **40**, 489 [1907]; **41**, 889 [1908]; **41**, 2891 [1908].

wichtig zu wissen, ob die unmittelbare Haftung des Carboxyls am asymmetrischen Koblenstoffatom eine Bedingung dafür ist. Die Entscheidung dieser Frage darf man von einer Untersuchung der  $\beta$ -substituierten Fettsäuren erwarten und wir haben dafür die Derivate der Buttersäure gewählt, weil hier die Oxyverbindung schon in der optisch aktiven Form bekannt ist. Sie findet sich im Harn von Diabetikern zuweilen in recht erheblicher Menge und ihr Ester läßt sich daraus nach dem später beschriebenen Verfahren verhältnismäßig leicht gewinnen. Wir haben nun auf diese  $\beta$ -Oxybuttersäure einen Teil der Reaktionen angewandt, durch welche Walden bei der Äpfelsäure die Umkehrung der Konfiguration fand<sup>1)</sup>.

Wird  $\beta$ -Oxybuttersäure-methylester mit Phosphorpentachlorid bei niedriger Temperatur behandelt, so entsteht in erheblicher Menge der aktive  $\beta$ -Chlorbuttersäure-methylester, der sich durch konzentrierte, wäßrige Salzsäure zu aktiver, stark rechtsdrehender  $\beta$ -Chlorbuttersäure verseifen läßt. Dieselbe Säure entsteht, allerdings in viel geringerer Ausbeute, durch Wirkung von Phosphorpentachlorid auf die freie  $\beta$ -Oxybuttersäure. Wird die aktive  $\beta$ -Chlorbuttersäure mit Wasser und Silberoxyd im Brutraum mehrere Tage geschüttelt, so wird neben Crotonsäure eine erhebliche Menge von  $\beta$ -Oxybuttersäure zurückgebildet. Diese besitzt qualitativ dasselbe Drehungsvermögen, wie die als Ausgangsmaterial dienende, natürliche Oxyverbindung, quantitativ ist es dagegen viel geringer, mit anderen Worten, es findet bei den beiden Reaktionen eine starke Racemisation statt. Ähnlich, aber unter geringerer Racemisation, verläuft die Wirkung von kochendem Wasser auf die Chlor-säure oder ihren Methylester. Mithin bestehen zwischen Oxy- und Chlorbuttersäure folgende Beziehungen:



Eine Waldensche Umkehrung ist also hier nicht nachweisbar. Selbstverständlich kann man die Möglichkeit a priori nicht ausschließen, daß sie zweimal erfolgt. Da aber Säure und Ester bei der Wirkung des Phosphorpentachlorids sich gleich verhalten, so ist diese Annahme, vorläufig wenigstens, nicht wahrscheinlich.

Außer Silberoxyd und Wasser haben wir noch Natronlauge und Natriumcarbonatlösung auf die aktive  $\beta$ -Chlorbuttersäure einwirken lassen, aber kein entscheidendes Resultat erhalten, denn hierbei verschwindet die optische Aktivität gänzlich. Das Hauptprodukt ist

<sup>1)</sup> P. Walden, diese Berichte **29**, 133 [1896].

Crotonsäure und daneben entsteht nur in kleiner Menge inaktive Oxy säure. Sobald uns mehr Material zur Verfügung steht, werden wir die Versuche auf die  $\beta$ -Aminobuttersäure ausdehnen.

*l,  $\beta$ -Oxybuttersäure-methylester.*

Für die Gewinnung der *l,  $\beta$ -Oxybuttersäure*, beziehungsweise ihres Esters, haben wir den Urin von Diabetikern benutzt, den wir der freundlichen Hilfe der IIHrn. Professoren P. Bergell-Berlin, Mohr-Halle und Rosenfeld-Breslau verdanken und sind dabei zunächst der Vorschrift von A. Magnus-Levy gefolgt<sup>1)</sup>, aber nur bis zur Isolierung der Rohsäure, welche beim Verdampfen der ätherischen Auszüge zurückbleibt. Die von Magnus-Levy benutzte Reinigung durch Krystallisation des Natriumsalzes schien uns nämlich bei unserem Material zu mühsam und verlustreich. Wir haben deshalb zunächst die Destillation als Reinigungsmethode versucht. Bei 1 mm Druck lässt sich die Säure in der Tat ziemlich gut destillieren und siedet gegen 112°, aber das so dargestellte Präparat ist auch noch gelb gefärbt und ziemlich unrein. Außerdem enthält es, wie die Titration zeigte, ein anhydridartiges Produkt, dessen Bildung schon Mc. Kenzie beim Erhitzen der  $\beta$ -Oxybuttersäure auf 100° beobachtet hat<sup>2)</sup>.

Ungleich wirksamer ist als Reinigungsmethode die Verwandlung in den Methylester, der unter geringem Druck ganz ohne Zersetzung siedet, von den übrigen Bestandteilen der Rohsäure leicht zu trennen ist und sich auch ohne Schwierigkeit in die Säure beziehungsweise ihr Natriumsalz zurückverwandeln lässt. Allerdings gibt die Veresterung mit Methylalkohol und Salzsäure bei der rohen  $\beta$ -Oxybuttersäure, die noch Wasser und andere Produkte enthält, zunächst eine ziemlich schlechte Ausbeute. Wird aber die Operation mit den Rückständen mehrmals wiederholt, so lässt sich der größere Teil der Oxy säure in den Ester verwandeln. Dem entspricht folgende Vorschrift:

25 g Rohsäure werden mit 125 cem Methylalkohol vermischt und unter Kühlung mit Eis gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Nach 24-stündigem Stehen wird die Mischung unter 15—20 mm Druck bei gut gekühlter Vorlage aus einem Bade von 20—25° verdampft. Den Rückstand verdünnt man mit dem doppelten Volumen Äther, filtriert vom ungelösten, wasserhaltigen Teil, trocknet dann die ätherische Lösung 12 Stunden mit Natriumsulfat, verdampft den Äther unter verminderter Druck und destilliert den Rückstand bei etwa 13 mm Druck aus einem Bade, dessen Temperatur bis 85° gesteigert wird. Der Ester destilliert unter diesen Bedingungen zwischen 66° und 70° und bildet eine schwach grünlich gefärbte Flüssigkeit.

<sup>1)</sup> A. Magnus-Levy, Arc't. exp. Path. und Pharm. **45**, 390 [1901].

<sup>2)</sup> Mc Kenzie, Journ. Chem. Soc. **81**, 1411 [1902].

Die Ausbeute betrug bei unserem Material 7.4 g und der im Destillationskolben zurückbleibende braune Sirup wog 15 g. Mit ihm wird die Veresterung und Destillation noch zweimal wiederholt, wodurch dann der größte Teil der Oxybuttersäure in Ester verwandelt wird. Für die völlige Reinigung des Esters wird er nochmals mit Natriumsulfat und einer ganz kleinen Menge Silbercarbonat 12 Stunden geschüttelt und von neuem destilliert, wobei der Verlust sehr unbedeutend ist.

Der reine Ester ist farblos und hat einen schwachen Geruch. Er ist in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol leicht löslich, erheblich schwerer in Petroläther. Unter 13 mm Druck siedet er bei 67—68.5°. Für Analyse und optische Bestimmung war das Präparat zum dritten Mal getrocknet und destilliert.

0.1651 g Sbst.: 0.3071 g CO<sub>2</sub>, 0.1250 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> (118.08). Ber. C 50.81, H 8.53.

Gef. » 50.73, » 8.47.

d<sup>20</sup> = 1.058. — Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 22.31° (± 0.02°) nach links. Mithin

[α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = — 21.09° (± 0.02°).

Die bei der zweiten und dritten Veresterung erhaltenen Präparate zeigten Drehungen, die um 1—2° niedriger als obiger Wert lagen.

Zum Vergleich haben wir auf ähnliche Art den Methylester der inaktiven  $\beta$ -Oxybuttersäure, die aus dem Acetessigester leicht zu bereiten<sup>1)</sup> ist, dargestellt, indem wir das Natriumsalz mit Methylalkohol und Salzsäure behandelten. Er gleicht der aktiven Verbindung sehr. Den Siedepunkt fanden wir unter 12—13 mm Druck bei 67—68°.

0.1570 g Sbst.: 0.2920 g CO<sub>2</sub>, 0.1198 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> (118.08). Ber. C 50.81, H 8.53.

Gef. » 50.72, » 8.54.

Verseifung des aktiven Esters. 1 g wurde mit wenig Alkohol vermischt, unter Kühlung 25.5 ccm alkoholische  $\frac{1}{2}$ -Natronlauge (1.5 Mol.) zugegeben und 12 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt, dann zur Neutralisation der überschüssigen Natronlauge 4.25 ccm n. Schwefelsäure zugefügt und das ausgeschiedene Natriumsulfat abfiltriert. Beim Verdampfen der Mutterlauge blieb das Natriumsalz der  $\text{I},\beta\text{-Oxybuttersäure}$  zurück und wurde zur Entfernung des darin enthaltenen Wassers in einer Platinsschale mit Alkohol mehrmals abgedampft, dann wieder in warmem Alkohol gelöst und die auf etwa 5 ccm konzentrierte Flüssigkeit unter Schütteln allmählich mit 20 ccm Äther versetzt. Dabei fiel das Natriumsalz als eine gallertähnliche Masse. Es wurde nach einiger Zeit abfiltriert, durch Abpressen zwischen gehärtetem Filterpapier von der Mutterlauge möglichst befreit und

<sup>1)</sup> J. Wislicenus, Ann. d. Chem. 149, 205 [1869].

im Exsiccator aufbewahrt. Für die Analyse und optische Bestimmung war unter 15—20 mm Druck bei 100° über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1463 g Sbst.: 0.0827 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3\text{Na}$  (126.10). Ber. Na 18.28. Gef. Na 18.33.

0.3397 g Sbst., gelöst in Wasser. Gesamtgewicht der Lösung 1.7580 g ( $C = 5.2$ ).  $d^{20} = 1.089$ . — Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 2.97° ( $\pm 0.02$ ) nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -14.1^\circ (\pm 0.1^\circ).$$

Mc Kenzie fand die spezifische Drehung des synthetischen Produktes zu  $-14.3^\circ$  ( $C = 3.4$ ) und Magnus Levy gibt  $-14.2^\circ$  ( $C = 4.9$ ) an.

Unter der Voraussetzung, daß ein Natriumsalz von dieser Drehung optisch rein ist, darf man annehmen, daß auch der von uns verarbeitete Ester mit dem oben angegebenen Drehungsvermögen keine erhebliche Menge von Racemkörper enthielt.

#### Rechtsdrehender $\beta$ -Chlorbuttersäure-methylester.

Zu 5 g reinem, trocknem,  $l,\beta$ -Oxybuttersäure-methylester, der in einer Kältemischung gekühlt ist, fügt man unter Schütteln in etwa 10 Portionen 11.0 g rasch gepulvertes Phosphor-pentachlorid (1.25 Mol.) im Laufe von  $\frac{1}{2}$  Stunde zu, wobei lebhafte Entwicklung von Salzsäure erfolgt. Nachdem die Mischung noch 1 Stunde in der Kälte gestanden hat, wird sie mit etwa 30 ccm trocknem Äther verdünnt, von unverändertem Phosphor-pentachlorid abgegossen und nun unter Umschütteln und Kühlung allmählich mit etwa 5 ccm Wasser versetzt, um das Phosphoroxychlorid zu zerstören. Schließlich fügt man zur Bindung aller Säure ebenfalls in mehreren Portionen einen Überschuß von Natriumbicarbonat zu, bis keine Kohlensäureentwicklung mehr stattfindet und die Salzmasse neutral reagiert. Der hierbei verdampfende Äther muß ersetzt werden. Man gießt nun die ätherische Lösung ab, trocknet mit Natriumsulfat und verdampft den Äther. Hierbei ist es vorteilhaft, einen Fraktionieraufsatzt anzuwenden, um die Verflüchtigung der Chlorverbindung möglichst zu verhindern. Schließlich wurde der Rückstand unter etwa 13 mm Druck fraktioniert, wobei der  $\beta$ -Chlorbuttersäure-methylester zwischen 45—55° überging. Die Ausbeute betrug 3.4 g oder 59% der Theorie. Als Nebenprodukt entsteht ein Körper, der unter 13 mm Druck von 115—125° siedet, Chlor und Phosphor enthält und nicht näher untersucht wurde.

Nach abermaligem Trocknen mit Natriumsulfat wurde der  $\beta$ -Chlorbuttersäure-methylester nochmals fraktioniert. Er ging dann unter 13 mm Druck von 48—51° über.

0.1664 g Sbst.: 0.2695 g CO<sub>2</sub>, 0.0974 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Cl (136.52). Ber. C 43.95, H 6.64.

Gef. » 44.17, » 6.55.

Das für die optische Bestimmung dienende Präparat war aus *l*,*β*-Oxybuttersäure-methylester von  $[\alpha]_D^{20} = -21.09^\circ$  hergestellt.

$d^{20} = 1.077$ . Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 25.73° ( $\pm 0.02^\circ$ ) nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = +23.89^\circ (\pm 0.02^\circ).$$

Ein zweites Präparat, das aus einem *l*,*β*-Oxybuttersäure-methylester von nur  $[\alpha]_D^{20} = -19.56^\circ$  bereitet war, drehte im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 23.65° ( $\pm 0.02^\circ$ ) nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = +21.96^\circ (\pm 0.02^\circ).$$

Man sieht, daß die Differenz im Drehungsvermögen der Chlorkörper ungefähr ebenso groß ist, wie bei den als Ausgangsmaterial dienenden Oxyverbindungen.

#### Rechtsdrehende $\beta$ -Chlorbuttersäure.

Die Verseifung des Esters durch Alkalien liefert hauptsächlich Crotonsäure. Viel bessere Resultate gibt die Verseifung mit Salzsäure.

2 g Ester werden mit 20 ccm rauchender Salzsäure (spez. Gew. 1.19) kurze Zeit bis zur klaren Lösung geschüttelt. Bei Zimmertemperatur geht die Verseifung langsam vonstatten und ist nach mehreren Tagen noch nicht vollendet. Rascher kommt man zum Ziel bei 37°. Die Verseifung ist dann nach 3 Tagen so gut wie beendet. Man verdünnt mit Wasser und extrahiert die  $\beta$ -Chlorbuttersäure durch Äther. Die ätherische Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet, dann verdampft und der Rückstand fraktioniert. Unter 13 mm Druck geht die  $\beta$ -Chlorbuttersäure zwischen 100° und 105° über. Die Ausbeute betrug 1.6 g oder etwa 90% der Theorie. Nach zweimaliger Fraktionierung lag der Siedepunkt unter 13 mm Druck bei 99—100°. Das stimmt überein mit dem bekannten Siedepunkt der inaktiven  $\beta$ -Chlorbuttersäure: 98.5—99.5° unter 12 mm Druck<sup>1)</sup>. Die aktive Säure wird bei gewöhnlicher Temperatur fest. Wir haben leider nicht Material genug gehabt, um sie durch Krystallisation zu reinigen, sondern für die Analyse das destillierte Präparat verwendet.

0.1984 g Sbst.: 0.2275 g AgCl.

C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Cl (122.50). Ber. Cl 28.94. Gef. Cl 28.35.

Für die optische Bestimmung diente die Lösung in der für das neutrale Salz berechneten Menge n. Natronlauge.

<sup>1)</sup> A. M. Cloves, Ann. d. Chem. 319, 358 [1901].

0.0966 g Sbst. gelöst in *n*. Natronlauge (1 Mol.). Gesamtgewicht der Lösung 0.9144 g.  $d^{20} = 1.060$ . Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 1.52° ( $\pm 0.02^\circ$ ) nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = +27.1^\circ (\pm 0.4^\circ).$$

Die Drehung der Lösung nimmt bei 12-stündigem Aufbewahren nur sehr wenig ab. Diese Zahl kann auf große Genauigkeit keinen Anspruch machen, da das Präparat, wie aus der Chlorbestimmung hervorgeht, nicht ganz rein war. In der Tat haben wir bei einem anderen Präparat, das durch 2-tägiges Stehen der salzauren Lösung des Esters bei gewöhnlicher Temperatur bereitet war, unter den gleichen Bedingungen den höheren Wert  $[\alpha]_D^{20} = +29.8^\circ (\pm 0.2^\circ)$  gefunden. Aber infolge von unvollständiger Verseifung war hier die Ausbeute erheblich schlechter. Auch dieser höhere Wert kann noch keinen Anspruch auf Zuverlässigkeit machen. Um das zu erreichen, müßte man die aktive Säure durch Krystallisation reinigen, wozu unser Material nicht ausreichte. Übrigens ist es für die Lösung der Frage, die wir uns gestellt haben, gleichgültig, ob die Materialien eine geringere oder größere Menge von Racemkörper enthalten.

Wir haben auch noch das Drehungsvermögen der  $\beta$ -Chlorbuttersäure in Wasser geprüft, konnten aber wegen der geringen Löslichkeit nur eine recht verdünnte Flüssigkeit untersuchen.

0.0416 g Sbst., gelöst in Wasser. Gesamtgewicht der Lösung 3.0510 g.  $d^{20} = 1.004$ . Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 0.58° ( $\pm 0.02^\circ$ ) nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = +42^\circ (\pm 1.5^\circ).$$

Selbstverständlich betrachten wir auch diesen Wert nur als approximativ.

Die aktive  $\beta$ -Chlorbuttersäure kann auch direkt aus der unter 1 mm Druck destillierten *l*- $\beta$ -Oxybuttersäure durch Phosphorpentachlorid bei sorgfältiger Kühlung in einer Kältemischung bereitet werden; aber das so gewonnene Produkt war viel stärker racemisiert, denn in der berechneten Menge *n*. Natronlauge gelöst zeigte es nur  $[\alpha]_D^{20} = +12.7^\circ$ . Da ferner bei dieser Reaktion erhebliche Mengen von Crotonsäure entstehen, so ist die Ausbeute ebenfalls recht schlecht und deshalb das Verfahren für die Praxis nicht geeignet. Immerhin ist es bemerkenswert, daß die freie  $\beta$ -Oxybuttersäure ebenso wie der Ester die rechtsdrehende  $\beta$ -Chlorbuttersäure liefert. Für die Trennung der Crotonsäure von  $\beta$ -Chlorbuttersäure haben wir bei dieser Gelegenheit ein ziemlich einfaches Verfahren gefunden. Man läßt das Gemisch im Vakuumexsiccator über Kali oder Natronkalk unter zeitweiligem Zusatz von wenig Wasser stehen. Dabei verflüchtigt sich der allergrößte Teil der Crotonsäure.

Verwandlung des rechtsdrehenden  $\beta$ -Chlorbuttersäure-methylesters in  $l$ - $\beta$ -Oxybuttersäure durch Wasser.

Wird 1 g aktiver Ester ( $[\alpha]_D^{20}$  = etwa + 22°) mit der 15-fachen Menge Wasser 40 Stunden am Rückflußkühler gekocht, so löst sich das Öl allmählich auf, und es findet nicht allein die Verseifung der Estergruppe, sondern auch die vollständige Ablösung des Chlors statt. Als Hauptprodukt entsteht dabei  $\beta$ -Oxybuttersäure, welche zum Teil noch optisch-aktiv, und zwar linksdrehend, ist. Bei der Verdünnung auf 19 ccm fanden wir die Drehung der Flüssigkeit im 1-dm-Rohr 0.33° nach links. Zur Isolierung der Oxysäure wurde mit *n*. Natronlauge neutralisiert, unter vermindertem Druck stark eingedampft, dann mit 3 ccm 5-*n*. Schwefelsäure angesäuert, ein Überschuß von trocknem Natriumsulfat zugesetzt und die fast trockne Masse im Soxhlet-Apparat ausgeäthert. Beim Verdampfen des Äthers hinterblieb ein Sirup, den wir 12 Stunden im Vakuumexsiccator über Ätzkali aufbewahrten, um etwa beigemengte Crotonsäure, welche unter diesen Bedingungen leicht verdampft, zu entfernen. Dann wurde der Sirup mit *n*. Natronlauge neutralisiert, wozu 5.8 ccm erforderlich waren, die filtrierte Lösung in einer Platinschale auf dem Wasserbade verdampft und das Natriumsalz durch mehrmaliges Eindampfen mit Alkohol entwässert. Zum Schluß haben wir in heißem absolutem Alkohol gelöst und nach starkem Einengen durch Abkühlung 0.35 g krystallisiertes Natriumsalz gewonnen. Das weiter eingeengte Filtrat gab auf Zusatz von Äther einen zweiten halbgallertartigen Niederschlag des Natriumsalzes (0.22 g). Die Gesamtausbeute betrug also 0.57 g Natriumsalz oder 62 % der Theorie. Die erste Krystallisation zeigte den Metallgehalt des  $\beta$ -oxybuttersauren Natriums, war aber in überwiegender Menge racemisch. Getrocknet war unter 15—20 mm Druck bei 100° über Phosphorpentoxid.

0.1070 g Sbst.: 0.0611 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3\text{Na}$  (126.10). Ber. Na 18.28. Gef. Na 18.52.

0.3340 g Sbst., gelöst in Wasser. Gesamtgewicht der Lösung 1.6243 g.  $d^{20} = 1.089$ . Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 0.78° ( $\pm 0.02^\circ$ ) nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -3.5^\circ (\pm 0.1^\circ).$$

Die zweite, durch Äther abgeschiedene Menge des Natriumsalzes besaß ein doppelt so starkes Drehungsvermögen.

0.1805 g Sbst., gelöst in Wasser. Gesamtgewicht der Lösung 0.8469 g.  $d^{20} = 1.089$ . Drehung im  $\frac{1}{2}$ -dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 0.86° ( $\pm 0.02^\circ$ ) nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -7.4^\circ (\pm 0.2^\circ).$$

Da die höchste Drehung des *l*- $\beta$ -oxybuttersauren Natriums bei derselben Konzentration  $[\alpha]_D^{20} = -14.4^\circ$  beträgt, so bestand unser Präparat zur guten Hälfte aus aktivem Salz.

An Stelle des Esters kann man für die Verseifung mit Wasser die freie aktive  $\beta$ -Chlorbuttersäure verwenden, und wir haben uns durch einen optischen Versuch überzeugt, daß die ursprünglich rechtsdrehende Flüssigkeit nach längerem Kochen linksdrehend wurde. Die folgenden Zahlen sprechen sogar dafür, daß diese Umwandlung im optischen Sinne glatter vonstatten geht als die Zersetzung des Esters.

0.2171 g  $\beta$ -Chlorbuttersäure ( $[\alpha]_D^{20} = +42^\circ$  in wäßriger Lösung) wurden mit Wasser in einem kleinen Rohr eingeschmolzen, so daß das Gesamtgewicht der Flüssigkeit 1.8095 g betrug, dann im Wasserbade erhitzt, wobei erst nach einigen Stunden klare Lösung erfolgte, und die Lösung von Zeit zu Zeit mikropolarimetrisch untersucht. Anfangs war starke Rechtsdrehung vorhanden. Wir führen nur die drei letzten Beobachtungen an. Drehung im  $\frac{1}{2}$ -dm-Rohr:

nach 18 Stunden	0.05°	nach rechts,
» 30	» 0.79°	» links,
» 44	» 0.68°	» »

Wäre die Chlorsäure optisch ganz rein gewesen und hätte die Umwandlung in aktive Oxysäure, für die nach Magnus-Levy in wäßriger, etwa 10-prozentiger Lösung  $[\alpha]_D^{21} = -24.23^\circ$  ist, glatt stattgefunden, so hätte die Flüssigkeit  $1.24^\circ$  im  $\frac{1}{2}$ -dm-Rohr drehen müssen.

#### Zersetzung der $\beta$ -Chlorbuttersäure durch Silberoxyd.

Da das Silbersalz der  $\beta$ -Chlorbuttersäure sehr schwer löslich ist, so schien es zweckmäßig, die Reaktion in starker Verdünnung auszuführen.

0.5 g  $\beta$ -Chlorbuttersäure ( $[\alpha]_D^{20} = +27.1^\circ$ , in 1 Mol. *n*. Natronlauge gelöst), wurden in 50 ccm Wasser gelöst und nach Zusatz von Silberoxyd, das aus 2.8 g Nitrat (4 Mol.) frisch bereitet war, 3 Tage im Brutraum geschüttelt. Die Flüssigkeit enthielt dann kein Chlor mehr. Nun wurde die gesamte Mischung mit einem Überschuß von *n*. Salzsäure versetzt, durchgeschüttelt, die filtrierte Flüssigkeit mit *n*. Natronlauge neutralisiert und die Oxysäure in der zuvor beschriebenen Weise mit Äther isoliert. Beim Verdampfen des Äthers blieb ein Sirup von 0.28 g, der, in 2.3 ccm Wasser gelöst, im 1-dm-Rohr  $0.68^\circ$  nach links drehte. Die Säure wurde ebenfalls auf die vorhin beschriebene Weise in das Natriumsalz verwandelt und 0.12 g eines Präparats isoliert, das  $[\alpha]_D^{20} = -4.6^\circ$  zeigte und auch annähernd den richtigen Natriumgehalt besaß.

0.0690 g Sbst.: 0.0406 g Na2SO4.

C4H7O3Na (126.10). Ber. Na 18.28. Gef. Na 19.08.

Obschon der Versuch mit so kleiner Menge ausgeführt werden mußte, so scheint uns doch das Resultat nicht zweifelhaft zu sein. Bei der Wirkung des Silberoxyds findet zwar starke Racemisierung statt, aber der aktiv gebliebene Rest ist die linksdrehende  $\beta$ -Oxybuttersäure.

Im Anschluß an diesen Versuch haben wir noch das Verhalten des neutralen, aktiven  $\beta$ -chlorbuttersauren Natriums in heißer, wässriger Lösung geprüft. Die Hoffnung, unter diesen Bedingungen eine Umwandlung in die aktive  $\beta$ -Oxybuttersäure zu erreichen, hat sich aber nicht erfüllt, denn die Reaktion verläuft in anderem Sinne. Erhitzt man die 10-prozentige Lösung im zugeschmolzenen Rohr auf 100°, so beobachtet man bald eine Gasentwicklung: gleichzeitig trübt sich die Flüssigkeit, und schon nach  $\frac{1}{2}$  Stunde ist eine erhebliche Menge eines ziemlich leicht flüchtigen, esterartig riechenden Öls entstanden. Wir beabsichtigen, diesen merkwürdigen Vorgang genauer zu untersuchen.

---

**191. Hermann Leuchs und Ernesto Möbis:**  
**Verwendung des  $\delta$ -Chlor-valerolactons zur Darstellung von**  
**Säuren und Lactonen.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 20. März 1909.)

Die aliphatischen Säuren, welche Halogen in einer vom Carboxyl entfernten Stellung enthalten, sind im allgemeinen ziemlich schwer zugänglich. Ein für synthetische Versuche sehr geeignetes Material ist hingegen das in  $\delta$ -Stellung chlorierte Valerolacton<sup>1)</sup>, das sich leicht in beliebigen Mengen herstellen läßt, und das außer Chlor noch den Lactonring als reaktive Gruppe enthält.

In früheren Mitteilungen ist die Überführung des Lactons durch Ammoniak und Methylamin in  $\delta$ -Oxypiperidon<sup>1)</sup> und  $N$ -Methoxy-piperidon beschrieben und ist angegeben worden, daß in gleicher Weise das auch noch in  $\alpha$ -Stellung bromierte Lacton stereoisomere  $\gamma$ -Oxypyrrolidin- $\alpha$ -carbonsäuren<sup>2)</sup> und Oxyhygrinsäuren<sup>2)</sup> liefert.

Wie wir jetzt gefunden haben, kann man das Chlorlacton durch Behandlung mit Phosphor und Jodwasserstoff ziemlich glatt in Valero-

---

<sup>1)</sup> H. Leuchs und O. Spättstößer, diese Berichte **40**, 301 [1907].

<sup>2)</sup> H. Leuchs, diese Berichte **38**, 1937 [1905].

<sup>3)</sup> H. Leuchs und H. Felser, diese Berichte **41**, 1732 [1908].