

Die Fortschritte in der organischen Chemie seit 1924. (Allgemeiner Teil.)

Von Dr. ERICH LEHMANN, Berlin.
Chemisches Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule.

(Eingeg. 15. Mai 1929.)

(Fortsetzung aus Heft 33, S. 842.)

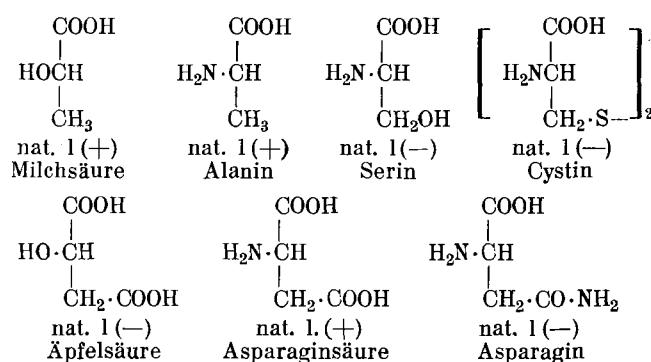
Inhalt: IV. Stereochemie. 1. Konfiguration. 2. Sterische Hinderung. 3. Rotation. 4. Racemisierung. 5. Ringsysteme.

IV. Stereochemie.

1. Konfiguration.

Die von A. Schöenflies (Kristallsysteme und Kristallstruktur, Leipzig 1891) für die Kristallographie aufgestellte Symmetrielehre überträgt K. Weißenberg⁷¹⁾ auf den Molekülbau und sucht damit die Grundlage für eine einheitliche Stereochemie aller Aggregatzustände und Phasen zu geben, indem er von der Forderung ausgeht, daß sie hypothesenfrei und universell sein und gestatten müsse, aus der Einreihung des experimentellen Materials in die auf sie gegründete Systematik die gesetzmäßigen Zusammenhänge zwischen geometrischer Konfiguration und stereochemischen Eigenschaften abzulesen. Eine allgemein verständliche Darstellung der neuen Lehre kann im Rahmen dieses Berichtes nicht gegeben werden. — A. Reiss⁷²⁾ zeigt an Hand der neuen Symmetrielehre, wie die Strukturformel aus dem Kristallbau abzuleiten ist. Die Molekülsymmetrie als Grundlage des Molekülbau und die Konfiguration nur einer C—C-Bindung wird am Beispiel der Weinsäure und am Pentaerythrit erläutert, dessen Struktur H. Mark und K. Weißenberg⁷³⁾ mit Hilfe eines graphischen Auswertungsverfahrens von Schichtliniendiagrammen festlegen. Die vier CH₂OH-Gruppen sind an den vier Ecken der Grundfläche einer vierseitigen Pyramide zu denken, deren Spitze das zentrale C-Atom einnimmt. Dieser Befund wird von M. L. Huggins und St. B. Hendrick⁷⁴⁾ bestätigt. — In einer zusammenfassenden Mitteilung macht W. Hückel⁷⁵⁾ darauf aufmerksam, daß die Konfigurationsänderungen nicht nur bei Substitutionen am asymmetrischen Kohlenstoffatom vorkommen, sondern auch bei solchen an anderer Stelle des Moleküls. Die bisherigen Erfahrungen erstrecken sich besonders auf Verbindungen mit der Gruppierung $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$. Hier ist wahrscheinlich intermediäre Enolisierung unter Bildung einer Doppelbindung am asymmetrischen C-Atom die Ursache. — Eine andere Gruppe von Umlagerungen betrifft die Hydrolyse von Verbindungen mit $\text{C}=\text{O}$ -Bindung. Hierher gehört die Verseifung von Estern optisch aktiver Alkohole und Spaltung der cyclischen Halbacetale in der Zuckergruppe. In letzteren Fällen bleibt das asymmetrische Kohlenstoffatom nur scheinbar unberührt. — Die Arbeiten von K. Freudenberg⁷⁶⁾ über sterische Reihen ordnen die natürlichen, optisch aktiven, einfachen Amino- und Oxsäuren der d- bzw. l-Reihe zu und versuchen, auf Grund der Konfigurationsreihen biochemische Zusammenhänge aufzudecken. Ausgehend von dem Gedanken, daß analoge Verbindungen gleicher Konfiguration unter gleichen Bedingungen entsprechende

Änderung ihrer Drehung erleiden, werden Milchsäure und Alanin in einer Anzahl von Derivaten verglichen. Aus Versuchen mit Derivaten des natürlichen rechtsdrehenden Alanins und der linksdrehenden d-Milchsäure ergibt sich dieselbe Reihenfolge wie bei der l-Milchsäure. Mit dieser muß daher das natürliche Alanin entsprechend der Annahme von Clough⁷⁷⁾ in der Konfiguration übereinstimmen, es muß daher als l(+)-Alanin bezeichnet werden. Für folgende natürliche Oxy- und Aminosäuren ist daher gleiche Konfiguration anzunehmen:



Für das Problem der Waldenschen Umkehrung folgt daraus, daß Einwirkung von salpetriger Säure auf Alanin, Serin und Asparaginsäure ohne Umlagerung verläuft⁷⁸⁾. Waldensche Umkehrung tritt jedoch ein bei der Umwandlung von d(+)-Milchsäure über den Toluol-p-sulfosäureester mit Ammoniak in das l(+)-Alanin, das wiederum mit salpetriger Säure ohne Umkehrung in l(+)-Milchsäure übergeht. Nach dem gleichen Verfahren gelingt auch die Synthese von Aminozuckern. — Die oben angenommene Gleichheit zwischen der Konfiguration der natürlichen Äpfelsäure und Asparaginsäure konnte an analogen Derivaten beider Säuren bewiesen werden. Biochemisch ergibt sich daraus für die Äpfelsäure, daß für ihre Entstehung die symmetrische Hydrierung ihrer Oxo-Stufe, der Oxalessigsäure, anzunehmen ist. Führt die Oxydation der Glucose zuerst zur Zuckersäure, die zu Ketipinsäure disproportioniert wird, so kann aus dieser die Bildung von Citronensäure erklärt werden. Aus derselben Ketipinsäure kann durch Säurespaltung und anschließende Hydrierung Äpfelsäure entstehen, die fast immer in Gesellschaft von Citronensäure auftritt. Für die Oxalessigsäure als Vorstufe der Äpfelsäure spricht ferner der räumliche Zusammenhang zwischen Oxy- und Aminosäuren. — B. Holmberg⁷⁹⁾ entschied an einigen einfachen Halogen- und Thiosäuren über ihre Einreihung in die d- oder l-Serie. Carbothion-äpfelsäuren und l-Methylxanthogenamide werden neu dargestellt und stereochemisch eingeordnet. Bei der Hydrolyse der l(+)-β-Cl-succinamidsäure in β-Malamidsäure und weiter in Äpfelsäure tritt sterische Um-

⁷¹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1526; Chem. Ztbl. 26, II, 1813; Ztschr. Krystallogr. Mineral. 62, 13, 52; Ztschr. Physik 34, 406, 420, 433; Ztschr. Elektrochem. 31, 530.

⁷²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1543, 1553; Chem. Ztbl. 26, II, 1815/16.

⁷³⁾ Ztschr. Physik 17, 301; Chem. Ztbl. 24, I, 158.

⁷⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 48, 164; Chem. Ztbl. 26, I, 2321.

⁷⁵⁾ Ztschr. angew. Chem. 39, 842; Chem. Ztbl. 26, II, 1257.

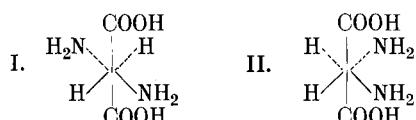
⁷⁶⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 1547; 58, 148, 1753, 2399; 60, 2447; 61, 1083; Chem. Ztbl. 24, II, 2027; 25, I, 948; II, 2269; 26, I, 1963; 28, I, 1520; II, 437.

⁷⁷⁾ Journ. chem. Soc. London 113, 526; 127, 2808; 1926, 1674; Chem. Ztbl. 19, I, 713; 26, I, 2092; II, 2412.

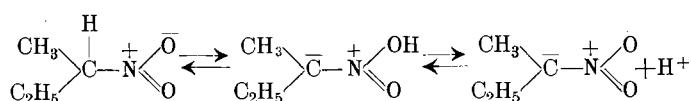
⁷⁸⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 1547; 55, 1340; 58, 148; 58, 2399; 58, 1753; Chem. Ztbl. 24, II, 2027; 25, I, 948; 26, I, 1963; 25, II, 2269.

⁷⁹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 1822, 1834; 59, 125, 1558, 1569; 60, 2185, 2198; Chem. Ztbl. 25, II, 2255; 26, I, 2377; 26, II, 2410/11; 27, II, 2442 ff.

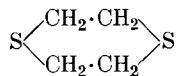
stellung ein. — R. Kuhn und Mitarbeiter⁸⁰⁾ entdeckten neuartige Umkehrerscheinungen an den Glycidssäuren cis- und trans-Äthylenoxyd- α,β -dicarbonsäuren, die durch Anlagerung von unterchloriger Säure an Fumar- und Maleinsäure und Salzsäureabspaltung aus den entstehenden Cl-Äpfelsäuren erhalten werden. Bei Verkochung liefert die trans-Glycidssäure meso-Weinsäure, die cis-Glycidssäure Traubensäure. Dieser Befund steht im Gegensatz zu der bisherigen Annahme, wonach bei Öffnung eines Sauerstoffringes die Hydroxylgruppen cis-Stellung einnehmen sollen. Die neue Art der Ringöffnung fordert zu erneuter Diskussion entsprechender Ringsprengungen bei den Zuckern, der Beckmannischen Umlagerung und der Stereochemie der Oxime heraus. — Aus der geringen Beständigkeit der Halogenwasserstoffverbindungen der d,l-Diaminobornsteinsäure im Gegensatz zu der Beständigkeit der gleichen Verbindungen der meso-Säure ist auf eine verschiedene Basizität der Aminogruppen zu schließen. Die Salzbildung an der zweiten Aminogruppe wird um so schwieriger sein, je näher beide Gruppen einander stehen, und die schon geladene Gruppe wird auf H+ eine Abstoßung ausüben. Folglich müssen die Aminogruppen in der



meso-Säure (I) weiter voneinander entfernt stehen als in der d,l-Säure (II)⁸¹⁾. — Die von Freudenberg und Mitarbeitern⁸²⁾ nachgewiesene konfigurative Beziehung der d-Äpfelsäure zur d-Weinsäure konnte durch Umwandlung in die Chloräpfelsäuren I und II sichergestellt werden. Demselben Untersucher und Mitarbeitern gelang die Darstellung des optischen Antipoden des 2-Nitrobutans. Da auch das Na-Salz wider Erwarten optisch aktiv war, wird für dieses eine aus C, O, N bestehende Dreiringformel bzw. eine Formulierung gemäß der Oktetttheorie diskutiert, wonach die Umlagerung Nitrokörper \rightleftharpoons Acinitrokörper als intramolekulare Verschiebung der semipolaren Doppelbindung erscheint. Nur der Wasserstoffkern wechselt seinen Platz, ohne daß



eine Umgruppierung von Elektronen und Verschwinden der optischen Aktivität eintritt. Bei der Reduktion von Aldehyden der Formel R.C \leqq H, worin R = COOH oder $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ ist, entsteht d,l-Glykol, ist R = C₆H₅, $-\text{CH}=\text{CH}_2$ oder $-\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, so entsteht nur meso-Glykol. — E. V. Bell und G. M. Bennett⁸³⁾ berichten über die stereochemischen Verhältnisse bei Disulfoxiden. Da in den optisch aktiven Sulfoxiden R.SO.R' die drei an Schwefel gebundenen Atome nicht in einer Ebene liegen, müssen bei zwei Sulfoxidgruppen



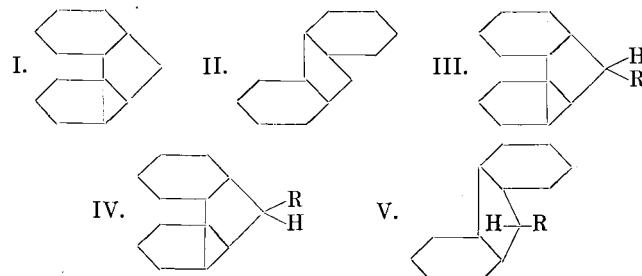
⁸⁰⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 919; 61, 481, 483, 504; Chem. Ztrbl. 25, II, 183; 28, I, 2927 ff.

⁸¹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 1427; 59, 479; Chem. Ztrbl. 25, II, 2204; 26, I, 2667.

⁸²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 1339; 59, 2514; 60, 1297, 1565; Chem. Ztrbl. 27, I, 995; II, 1009/11.

⁸³⁾ Journ. chem. Soc. London 1927, 1798, 1803; 1928, 86, 3189; Chem. Ztrbl. 27, II, 1811; 28, I, 1531; 29, I, 882.

cis-trans-Isomere auftreten. Ebenso zeigen Derivate des Dithians (s. Formel) diese Erscheinung. In bezug auf die bei der Hydrolyse von optisch aktivem Propylenoxyd eintretende Waldensche Umkehrung stellen P. A. Levine und Mitarbeiter⁸⁴⁾ fest, daß die alkalische Hydrolyse ohne, die saure jedoch mit Umkehrung verläuft. — Über den Einfluß des Lösungsmittels auf das Vorzeichen der Umwandlungsprodukte von β -Oxy- β -phenylpropionsäuren in β -Br- β -phenylpropionsäuren berichten A. M. Ward und G. Senter⁸⁵⁾. Waldensche Umkehrung tritt durch Wechsel des Lösungsmittels ein bei Verbindungen, bei denen Phenyl- und Carboxylgruppe gleichzeitig an das asymmetrische Kohlenstoffatom gebunden sind; hängt nur eine dieser Gruppen an diesem Kohlenstoffatom, so tritt keine Umkehrung ein. Die erwähnte bromhaltige, aktive Säure erleidet auch Umkehrung bei der Umsetzung mit Ammoniak zu β -Oxy- β -phenylpropionsäureamid. An der Reaktion von Phenyl-Cl- und Br-essigsäureionen mit Wasser erläutert G. Senter den Vorgang der Racemisierung bei chemischer Umsetzung. Bei der Hydrolyse des Cl-Äthylbenzols zum entsprechenden Alkohol tritt Waldensche Umkehrung ein. — Die Stereoisomerie der 9-Aminofluorene erörtern R. Kuhn und Mitarbeiter⁸⁶⁾ unter dem Gesichtspunkt, daß Verknüpfung der beiden Benzolkerne einer Äthylenbindung verglichen werden können. Es sind also cis-trans-Isomere zu erwarten, deren Modelle in I und II dargestellt sind. Alle



Kernsubstitutionsprodukte in einem Kern bzw. verschiedene Substituenten in beiden Kernen können in optisch aktiven Antipoden auftreten. Von der cis-Form leiten sich zwei verschiedene, nicht spaltbare 9-Derivate III und IV ab, von der trans-Form nur eins, V. Es sind also zwei unspaltbare cis-Formen, eine racemische trans-Form und zwei optisch aktive trans-Formen möglich. In bezug auf den Bau des Diphenylsystems⁸⁷⁾ wird ein Verfahren zur Berechnung der ersten und zweiten Dissoziationskonstanten von Diaminen entwickelt, die gefundenen Konstanten unter dem Gesichtspunkt der Theorie von Bjerrum⁸⁸⁾ erörtert und eine Nutzanwendung der gemachten Erfahrungen auf das Problem des Benzidins versucht. Die „geknickte“ Benzidinformel von Keller⁸⁹⁾ ist abzulehnen, denn sie gründet sich auf die Existenz des Mononaphthylbenzidins von Keller⁹⁰⁾, das jedoch aus einem Gemisch zweier anderer Verbindungen besteht. Sodann wird versucht, die Entscheidung zwischen Volumwirkung der Substituenten und Feld-

⁸⁴⁾ Journ. Biol. Chem. 73, 263; 74, 343; 75, 337, 587; Chem. Ztrbl. 28, II, 233/34; 28, II, 761/62.

⁸⁵⁾ Journ. chem. Soc. London 125, 2137; 129, 1847; 1927, 445; Chem. Ztrbl. 25, I, 47; 26, I, 633; 27, I, 2906.

⁸⁶⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 1432; Chem. Ztrbl. 25, II, 2207.

⁸⁷⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 488; LIEBIGS Ann. 455, 254, 272; Chem. Ztrbl. 26, I, 2669; 27, II, 936/37.

⁸⁸⁾ Ztschr. physikal. Chem. 106, 220; Chem. Ztrbl. 23, III, 1589.

⁸⁹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 40, 3253 [1907].

⁹⁰⁾ Ebenda 37, 2880 [1904].

wirkung der Benzolkerne zu treffen durch Vergleich der Racemisierungsgeschwindigkeiten der drei bisher als α -, β - und γ -Säuren bekannten Dinitro-diphensäuren, von denen die α -Säure als p-p'-Dinitro-diphensäure, die β -Säure als o,p'-Säure, die γ -Säure als o,o'-Säure anzusprechen sind. Das Wesen der Umlagerung der o,p'-Säure in die Racemverbindung erblicken die Untersucher in der Schwingung des die p'-Nitrogruppe tragenden Kerns um die durch beide Kerne gelegte Achse. Einen weiteren Beitrag zur Stereochemie des Diphenyls liefern J. Meisenheimer und Mitarbeiter⁹¹⁾. Am 6,6'-Diamino-o-ditolyl wird dargelegt, daß bei bestimmter Substitution in der „gestreckten“ Diphenylformel, nämlich bei gleichartig geladenen Atomen wie N und C in der Methyl- und Aminogruppe stark abstoßende Kräfte auftreten müssen, die die Drehbarkeit der Diphenylringe behindern, woraus die Existenz zweier spiegelbildisomerer Formen folgt. Diese Stereoisomerie muß verschwinden, wenn die Substituenten sich gegenseitig anziehen. Dies ist auch der Fall, wenn man in der genannten Verbindung die Aminogruppen acetyliert und die Methylgruppen in Carboxyle verwandelt. Nach Verseifung der Acetyle tritt völlige Racemisierung unter gleichzeitiger Lactonbildung ein. — In Fortsetzung seiner ausgedehnten Untersuchungsreihe über das asymmetrische Stickstoffatom berichten Wedekind und Mitarbeiter⁹²⁾ über die Aktivierung einer asymmetrischen Tertiärbase in Gestalt von Salzen mit optisch aktiven Säuren. Ein Fall von echter Autoracemisation liegt im optisch aktiven N-Methyl-N-alkyltetrahydroisochinolium-jodid vor.

2. Sterische Hinderung.

Die Theorie der sterischen Hinderung versucht W. Hückel⁹³⁾ dadurch auf eine breitere Grundlage zu stellen, daß er die Untersuchung der sterisch behinderten Reaktion als einen Teil der Aufgabe betrachtet, die Reaktionsgeschwindigkeit in Beziehung zur Konstitution zu setzen. Dieser Betrachtung wird die Gleichung von Trautz zugrunde gelegt:

$$K = \alpha \cdot e^{-\frac{q}{R \cdot T}}$$

worin q die Aktivierungsenergie bedeutet, die nötig ist, um die reagierenden Moleküle in den reaktionsfähigen Zustand zu versetzen; α ist die Aktionskonstante, die die Häufigkeit der erfolgreichen Nahwirkung der Moleküle angibt. Die von V a v o n⁹⁴⁾ gemessenen Veresterungsgeschwindigkeiten der cis- und trans-Form eines substituierten Cyclohexanols, wie auch die von zahlreichen, von Olsson⁹⁵⁾ vorgenommenen Messungen über die Verseifungsgeschwindigkeiten von primären, sekundären und tertiären Alkoholen geben kein ganz einheitliches Bild. Olsson (l. c.) findet die Verseifungsgeschwindigkeit der untersuchten Ester in alkalischer Lösung symbat der Säurestärke. Wo dies nicht zutrifft, soll ein sterisches Hindernis vorhanden sein. — Die Tatsache, daß 2,3-Dimethylchinoxalin sich mit o-Methoxybenzaldehyd nur zum Monostyrylderivat kondensiert, während mit anderen aromatischen Aldehyden auch Di-

⁹¹⁾ Ebenda 60, 1425; Chem. Ztbl. 27, II, 565.

⁹²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 2325; 61, 1364, 2471; Chem. Ztbl. 28, I, 348; II, 244; 29, I, 1003.

⁹³⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1517; Chem. Ztbl. 28, II, 1544.

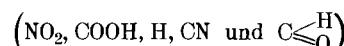
⁹⁴⁾ Bull. Soc. chim. France (4) 43, 667; 41, 1638; (4) 39, 224; 41, 357; Chem. Ztbl. 28, II, 981; I, 1181; Chem. Ztbl. 26, II, 1413; 27, I, 3070; II, 813.

⁹⁵⁾ Ztschr. physikal. Chem. 133, 233; Chem. Ztbl. 28, II, 1058.

styrylderivate entstehen, führen Bennett und Wilkins⁹⁶⁾ auf sterische Hinderung zurück.

3. Rotation.

Th. St. Patterson und Mitarbeiter⁹⁷⁾ stellen Nachprüfungen an über die Gültigkeit des van Hoff'schen Gesetzes von der optischen Überlagerung, wonach das Mittel aus den Drehungen der d- und l-Formen gleich der Drehung der inaktiven Verbindung sein soll. — l- und d-sekundäre Oktylester der Weinsäure und der l-, und d- und racemisierten Dimethoxybernsteinsäuren folgen diesem Prinzip nicht. — B. K. Singh und Mitarbeiter⁹⁸⁾ beobachteten die Drehungswirkung von Phenyl-, o,m,p-Tolyl- und Naphthalin-substituenten im d-Campherimid und in der d-Camphoramidsäure. Die Substitution einer Arylgruppe am Imidwasserstoff erhöht die Drehung, und zwar stärker als Substitution der Benzylgruppe. Der Einfluß des Lösungsmittels ist in allen Fällen bedeutend, und zwar im gleichen Sinne wie die Dielektrizitätskonstanten $\text{CH}_3 \cdot \text{OH} > \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} > \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Die Drehung erhöht sich beim Öffnen des Campherimids zu Camphoramidsäure beträchtlich. Die Absorptionsspektren zeigen, daß die Verbindungen, die die größere Zahl konjugierter Doppelbindungen besitzen, sowohl stärker drehen als auch stärker absorbieren. — H. G. Rule und Mitarbeiter⁹⁹⁾ führen die optische Drehung verschieden substituierter Derivate einer optisch aktiven Verbindung auf die verschiedenen großen Polarität der substituierenden Gruppen zurück. Diese Gruppen lassen sich je nach Polarität in eine Reihe bringen, wie sie ähnlich auch für die Substitution im Benzolkern besteht. Je nach ihrer Stellung in dieser „Spannungsreihe“ wirken die Substituenten auf asymmetrische Kohlenstoffatome mehr oder weniger ein. Im allgemeinen wird festgestellt, daß Ersatz von Wasserstoff in einer aktiven Verbindung durch einen positiven Substituenten



die Rotation im entgegengesetzten Sinne beeinflußt wie Ersatz durch einen negativen Substituenten ($\text{OH}, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{OCH}_3, \text{Br}, \text{NH}_2, \text{J}, \text{N}(\text{CH}_3)_2$). Die Untersuchungen werden an Menthyl- und β -Octylestern substituierter Essigsäuren vorgenommen. Es ergab sich folgende Reihe: $\text{CN} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{OH} > \text{OCH}_3 > \text{OC}_2\text{H}_5 > \text{CH}_3 > \text{COOH} > \text{H}$. — J. Read und A. M. MacMath¹⁰⁰⁾ erblicken in den von ihnen dargestellten 1-Oxyhydrindamsalzen der Cl-Br-methansulfosäure und der Cl-Br-essigsäure Fälle von potentieller, optischer Aktivität, insofern, als die Salze sich durch organische Lösungsmittel leicht in aktive Komponenten der Formel IBIS oder LBdIS trennen lassen. Ebenso leicht aber erfolgt auch Racemisierung schon bei Entfernung des Lösungsmittels. Ferner zeigt sich, daß die Atome H, Cl, Br zusammen mit COOH am asymmetrischen Kohlenstoffatom bedeutend beweglicher sind als zusammen mit SO_3H . — H. Kenyon und

⁹⁶⁾ Journ. chem. Soc. London 1928, 1960; Chem. Ztbl. 28, II, 1567.

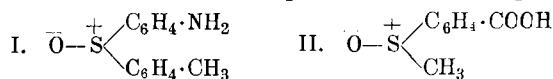
⁹⁷⁾ Journ. chem. Soc. London 125, 1475, 2579; 1926, 3224; 1927, 50; Chem. Ztbl. 24, II, 1335; 25, I, 832; 27, II, 1581, 1817.

⁹⁸⁾ Quarterly, Journ. Ind. Chem. Soc. 3, 389; Journ. chem. Soc. London 1926, 504; Chem. Ztbl. 27, I, 1447; 26, I, 3226.

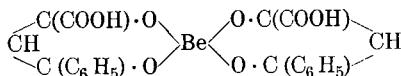
⁹⁹⁾ Jour. chem. Soc. London 125, 1121; 127, 2188; 1926, 553, 2116, 3202; Chem. Ztbl. 24, II, 641; 26, I, 913; 3226; 26, II, 2789; 27, I, 1426.

¹⁰⁰⁾ Journ. chem. Soc. London 1926, 2183; 127, 1572; Chem. Ztbl. 26, II, 2551; 25, II, 1741.

H. Phillips und Mitarbeiter¹⁰¹⁾ beschäftigen sich mit der Abhängigkeit der optischen Drehung von der chemischen Konstitution. Die Rotationsdispersionen von aktivem α -Terpineol in Alkohol, Benzol und anderen Lösungsmitteln scheinen einfach zu sein, denn die Kurve $\frac{1}{\lambda^2}$ über λ^2 gab eine gerade Linie. Mit dem Grad des Ungesättigtseins steigt der Wert für λ_0 , mit steigendem Molekulargewicht wächst λ_0 in der Vinylreihe, während es in der Äthylreihe fällt. Die Ester mit Fettsäuren und mit Benzoesäure kehren die Drehung der Alkohole um. Die p-Toluolsulfinsäureester des 1- β -Octanols und des 1-Menthols zeigen Mutarotation und bei der Umesterung Wechsel des Drehsinnes. Da in Sulfoxiden zwischen Schwefel und Sauerstoff eine semipolare Doppelbindung liegt, mußte sie sich in optisch aktive Komponenten



spalten lassen. Dies glückte beim 4'-Amino-4-methyl-diphenylsulfoxid I und beim m-Carboxyphenylmethylsulfoxid II. Daraus folgt, daß im Einklang mit der Elektronentheorie der Valenz die vierte Wertigkeit des S^{IV} von den drei andern verschieden ist. Beide Verbindungen zeigen komplexe Rotationsdispersion. P. A. Levine und Mitarbeiter¹⁰²⁾ oxyderten optisch aktive Mercaptane zu den entsprechenden Sulfosäuren und fanden, daß ausnahmslos, falls nicht Racemisierung eintrat, Änderung des Drehungssinnes stattfand. Die Drehungsrichtung änderte sich auch bei der Überführung einiger Carbinole in die zugehörigen Halogenide, z. B. bei den aktiven Butylmethylecarbinolen, den Phthalsäureestern des Benzylphenylcarbinols usw. — W. H. Mills und R. A. Gotts¹⁰³⁾ stellten aus der nicht aktiven Benzoylbrenztraubensäure einen rechts- und einen linksdrehenden Berylliumkomplex dar, der Mutarotation zeigte. Die Konfiguration muß man sich nach der Formel so vorstellen, daß die beiden Ringebenen einander schneiden.



Die Doppelbindungen sind absichtlich weggelassen. Auch bei den entsprechenden Kupfer- und Zinksalzen fand sich dieselbe Erscheinung.

¹⁰¹⁾ Journ. chem. Soc. London 125, 2304; 127, 1094, 1169, 2552; 1926, 658, 2079, 1841; 1927, 188; Chem. Ztrbl. 25, I, 494; II, 1916, 1917; 26, I, 1538, 3316; 26, II, 2293, 2294; 27, I, 2646.

¹⁰²⁾ Journ. biol. Chemistry 60, 685; 63, 85; 65, 507, 515; Chem. Ztrbl. 24, II, 2241; 25, I, 2368; 26, I, 1148.

¹⁰³⁾ Journ. chem. Soc. London 1926, 3121; Chem. Ztrbl. 27, I, 1293.

4. Racemisierung.

Zur vollständigen Spaltung von Racematen bedient sich A. W. Ingersoll¹⁰⁴⁾ einer Methode, deren erste Stufe in der Verwendung nur einer aktiven Komponente besteht. Das nach Abtrennung der einen Komponente übrigbleibende Gemisch wird auf der zweiten Stufe des Verfahrens mit einer äquivalenten Menge der inaktiven Form der ursprünglich angewendeten Komponente gelöst. — P. A. Levine¹⁰⁵⁾ studierte die Racemisierungsgeschwindigkeit von Peptiden und Ketopiperazinen bei Einwirkung von Alkali. Für das d-Alanyl-d-alaninanhydrid ergibt sich, daß unter der Wirkung schwächer Alkalien die Racemisierung schneller verläuft als die Hydrolyse; in stärkerem Alkali ist die Abnahme der optischen Drehung dem Hydrolisierungsgrade proportional. Gleiche Behandlung von Glycyl-l-alanyl-l-alanylglycin, l-Alanylglycinanhydrid und Gelatine ergab folgende Resultate: 1. Bei niedriger Alkalikonzentration ($\frac{n}{10}$) findet bei Ketopiperazinen bis 80%, bei Peptiden keine Racemisierung statt. 2. Steigerung der Alkalität auf $1n$ bewirkt nur minimale Racemisierung. 3. Die Racemisierung der Peptide wächst mit der Alkalikonzentration, mit der Zeit und der Temperatur. 4. Innerhalb der Peptidreihe wächst die Racemisierungsgeschwindigkeit mit der Zahl der im Peptid gebundenen Aminosäuren. 5. Unter den Tetrapeptiden zeigte Glycyl-l-alanyl-l-alanylglycin größere Racemisierungsgeschwindigkeit als Diglycyl-l-alanylglycin. Gelatine ließ innerhalb kurzer Zeit keine Racemisierung erkennen. Aus der Linksverschiebung der Drehung von Gelatine, die mit verdünnter Natronlauge vorbehandelt und mit Schwefelsäure vollständig hydrolysiert wird, ist auf das Vorhandensein von Diketopiperazinen im Eiweißmolekül der Gelatine zu schließen, da diese Bausteine durch Alkali leicht racemisiert werden, während Prolin, Glutaminsäure und Lysin aktiv bleiben. Casein verhält sich gerade umgekehrt wie Gelatine: bei verdünnterem Alkali ist die Racemisierung geringer als bei stärkerem. — F. D. Aguirre¹⁰⁶⁾ schließt aus der größeren Viscosität des d-Äthyltartrates im Vergleich zu der racemischen Verbindung auf die Existenz flüssiger Racemate.

[A. 82.]

(Schluß folgt.)

¹⁰⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 50, 2264; Chem. Ztrbl. 28, II, 1770.

¹⁰⁵⁾ Journ. biol. Chemistry 70, 355, 365; 63, 661; 68, 277; 70, 219; Journ. gen. Physiol. 8, 183; Chem. Ztrbl. 27, I, 594; 25, II, 302; 26, I, 677; 26, II, 880; 27, I, 100.

¹⁰⁶⁾ Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 23, 409; Chem. Ztrbl. 26, I, 877.

Analytisch-technische Untersuchungen.

Titrimetrische Bestimmung von Alkalifluoriden und von Kieselsäure.

Von Dr. W. SIEGEL, Berlin-Charlottenburg.

(Eingeg. 9. Juli 1929.)

Die Kontroverse zwischen den Herren P. Fuchs und F. Feigl in Nr. 26, S. 704, Ztschr. angew. Chem., veranlaßt mich, eine quantitative analytische Methode bekanntzugeben, die ebenfalls auf der Bildung komplexer Fluorverbindungen beruht. Die Methode hat mir schon 1925 im Fabrikbetrieb, hauptsächlich für Reihenanalysen von Alkalifluoriden, vorzügliche Dienste geleistet.

Es handelt sich in erster Linie um eine titrimetrische Fluorbestimmung durch Messen des Säureverbrauchs, der für die Reaktion



benötigt wird. Hier bedeutet A = Na bzw. K oder NH₄. Man gibt zu der Lösung des Fluorids (im Falle des schwerer löslichen Fluornatriums genügt es, eine Aufschämmung anzuwenden) Kieselsäure und titriert unter Anwendung von Methylrot als Indikator bis auf bleibende Rotfärbung. Ich habe in der Regel $n/2$ -HCl angewendet. 1 cm³ $n/2$ -Säure entspricht 0,01425 g F. Zuerst glaubte ich, im Interesse eines raschen Reaktionsverlaufs die Kieselsäure als Sol anwenden zu müssen, wie man es durch Neutralisation einer verdünnten Wasserglaslösung erhält. Es hat sich aber dann gezeigt, daß man auch das frisch