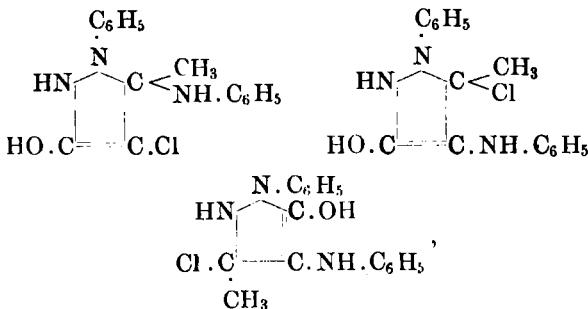


basische, diejenigen des 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolidons auch saure Eigenschaften besitzen, so könnte die eine oder andere der Formeln:



dem Einwirkungsproducte zukommen. Dieselben ergeben, den Derivaten entsprechend, ein Hydroxyl, welches durch Chlor, oder dessen Wasserstoff durch Silber, Alkohol- und Säure-Radicale ersetzbar ist, während durch Benzoylchlorid gleichzeitig noch die beiden Wasserstoffatome der Imidogruppe ersetzt werden.

Lausanne, Laboratorium der Universität, im Mai 1898.

237. P. Walden: Ueber Autoracemisirung.

(Eingegangen am 2. Juni.)

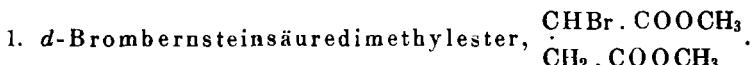
In meinen vorangegangenen Mittheilungen¹⁾ ist wiederholt erwähnt worden, mit welcher Leichtigkeit die halogensubstituirten Bernsteinsäuren, Propionsäuren, Phenyllessigsäuren und Isopropyl-phenyllessigsäuren ihre Aktivität beim Erwärmen oder unter unerheblich geänderten Versuchsbedingungen vermindern, bezw. ganz einbüßen, so zeigt, um nur einen Fall herauszugreifen, der *d*-Brombernsteinsäurediisobutylester, frisch bereitet und nicht destillirt, eine Dichte $d_{20} = 1.2394$, und eine Drehung

($l = 1$ dcm) : $\alpha_D = + 29.20^\circ$, also $[\alpha]_D = + 23.56^\circ$. Nach dem erstmaligen Fractioniren im verdünnten Luftraum ($b = 30$ mm) sank die Drehung, für $l = 1$ dcm, auf $\alpha_D = + 13.2^\circ$, um beim drittmaligen Fractioniren herabzugehen auf $\alpha_D = + 3^\circ$ (für $l = 1$ dcm), wobei die Dichte ebenfalls auf $d_{20} = 1.1726$ fiel. Es tritt also sehr

leicht Inaktivierung in Folge von Zersetzung der Substanz ein. Dass dem zu Folge das Studium dieser Körper ein sehr erschwertes und die Angaben über die physikalischen Eigenschaften oft sehr schwankend

¹⁾ Diese Berichte 26, 210; 28, 1287, 2766; 29, 133; 30, 3146.

sein mussten, bedarf keiner weiteren Ausführung. Im Laufe der Zeit bin ich jedoch noch einer anderen Erscheinung auf die Spur gekommen, welche ebenfalls dazu befähigt ist, die Daten der optischen Aktivität vollkommen zu verschieben; das Besondere dieses Phänomens besteht aber darin, dass keine Zersetzung des activen Individuums damit parallel geht, trotzdem die Drehungswerte eine Veränderung, d. h. eine Abnahme aufweisen. Die nachstehenden Beispiele werden jene eigenartige Veränderung ohne Weiteres vor Augen führen.



I. Dieser Ester wurde im Mai 1895 von mir dargestellt und untersucht: seine Drehung im 50 mm-Rohr betrug damals $\alpha_D = + 48.30^\circ$, als ich ihn jedoch (nach 3-jährigem Stehen in einer verschlossenen Glasflasche und geschützt vor directem Sonnenlicht) wiederum im Mai 1898 polarisierte, betrug die Drehung nur noch: $l = 50 \text{ mm}$, $\alpha_D = + 28^\circ$.

II. Eine andere Probe desselben Brom-Esters hatte im August 1894 folgende Werthe ergeben: beim erstmaligen Fractioniren, $l = 100 \text{ mm}$, $\alpha_D = + 79^\circ$, dagegen nach dem zweitmaligen Fractioniren¹⁾:

$$\begin{aligned} l &= 100 \text{ mm}, \alpha_D = + 76.50^\circ, \\ d_{20} &= 1.5050, [\alpha]_D = + 50.83^\circ, \\ &\quad \text{4 vac} \\ n_D &= 1.4618. \end{aligned}$$

Gef. C 32.25, H 4.13.
Ber. » 32.00, » 4.00.

Bei der Wiederholung der Untersuchung im Mai 1898 zeigte der geschützt aufbewahrte Ester folgende Eigenschaften:

$$\begin{aligned} &\text{Aeusserlich farblos und unverändert;} \\ &\text{Drehung: } l = 100 \text{ mm}, \alpha_D = + 55^\circ, \\ d_{20} &= 1.5026, [\alpha]_D = + 36.6^\circ, \\ &\quad \text{4 vac} \\ n_D &= 1.4622. \end{aligned}$$

Gef. C 31.96, H 4.18.

Wie leicht zu ersehen ist, besitzt die Probe II in beiden Fällen dieselben Eigenschaften; die Elementaranalyse erweist die Reinheit des Esters und sein Unverändertsein, dagegen ist die specifische Drehung um ca. 28 pCt. geringer geworden.

¹⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 17, 260.

2. *d*-Brombernsteinsäurediäthylester,
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$.

Nach erfolgter Darstellung wies dieser Ester im September 1894 folgende Eigenschaften auf¹⁾:

Gef. C 37.72, H 5.16.

Ber. » 37.94, » 5.14.

$d_{20}^{\frac{1}{4} \text{ vac}} = 1.3550$, $n_D = 1.4550$,

$l = 100 \text{ mm}$, $\alpha_D = + 55.50^\circ$, $[\alpha]_D = + 40.96^\circ$.

Nach sorgfältigster Aufbewahrung im diffusen Licht zeigte die äusserlich unveränderte Substanz im Mai 1898 folgendes Verhalten:

Gef. C 37.99, H 5.35.

$d_{20}^{\frac{1}{4} \text{ vac}} = 1.3548$, $n_D = 1.4552$,

$l = 100 \text{ mm}$, $\alpha_D = + 12.2^\circ$, $[\alpha]_D = + 9.0^\circ$.

Dieser verminderte Drehungswert blieb ungeändert, als der Ester (im Mai 1898) einer nochmaligen Fractionirung im Vacuum unterworfen wurde. Wiederum ersehen wir, dass im Laufe der 4 Jahre alle Eigenschaften sich erhalten haben, nur die Drehung hat eine Abnahme von etwa 77 pCt. erfahren.

3. *d*-Brombernsteinsäurediisopropylester.

Derselbe ergab im März 1894: für $l = 100 \text{ mm}$, $\alpha_D = + 1.2^\circ$, dagegen bei der Wiederholung im Mai 1888: $l = 100 \text{ mm}$, $\alpha_D = \pm 0^\circ$.

Dass die constatirte Eigenschaft, beim andauernden Stehen die optische Aktivität zu vermindern oder ganz einzubüßen, bei demselben Säuretypus von der Natur der andern Componenten des Esters abhängt, ersieht man aus dem Beispiel.

4. *d*-Brombernsteinsäuredipropylester.

Im September 1894 betrug die Drehung:

$l = 100 \text{ mm}$, $\alpha_D = + 49.50^\circ$, $d_{20}^{\frac{1}{4} \text{ vac}} = 1.3010$, $[\alpha]_D = + 38.05^{(2)}$,

im Mai 1898 für

$l = 100 \text{ mm}$, $\alpha_D = + 49.95^\circ$, $d_{20}^{\frac{1}{4} \text{ vac}} = 1.3013$, $[\alpha]_D = + 38.38^\circ$,

also sind beide Werthe praktisch identisch.

Parallel habe ich auch die chlorsubstituirten Bernsteinsäureester, sowie das active Ausgangsmaterial selbst, die Aepfelsäureester, studirt.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1291; Zeitschr. für phys. Chem. 17, 257.

²⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 17, 254.

5. *d*-Chlorbernsteinsäuredimethylester,
 $\text{CH}_3\text{OOC} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2\text{COOCH}_3$.

Dieser Ester wies im September 1894:

$$\text{für } l = 100 \text{ mm}, \alpha_D = + 52.1^\circ$$

auf, und bei der Wiederholung im Mai 1898:

$$\text{für } l = 100 \text{ mm}, \alpha_D = + 51.8^\circ.$$

6. *d*-Chlorbernsteinsäurediisopropylester.

Im September 1894: $l = 100 \text{ mm}, \alpha_D = + 26.6^\circ$,
 im Mai 1898: $l = 100 \text{ mm}, \alpha_D = + 26.5^\circ$.

7. Acetyläpfelsäuredimethylester,
 $\text{CH}_3\text{OOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{COCH}_3) \cdot \text{COOCH}_3$.

Im September 1894: $l = 100 \text{ mm}, \alpha_D = - 27^\circ$,
 im Mai 1898: $l = 100 \text{ mm}, \alpha_D = - 26.8^\circ$.

8. Isobutyryläpfelsäurediäthylester.

Im September 1894: $l = 100 \text{ mm}, \alpha_D = - 23.5^\circ$,
 im Mai 1898: $l = 100 \text{ mm}, \alpha_D = - 23.7^\circ$.

Ein Blick auf die Zahlen überzeugt uns, dass die Ester 5 und 6, sowie 7 und 8, als einem andern Typus — gegenüber 1 bis 3 — angehörend, ein abweichendes Verhalten zeigen; man wird nicht fehl gehen, wenn man behauptet, dass diese Körper unter den gegebenen Bedingungen keine ausgesprochene Neigung zum Verlust ihrer Aktivität besitzen, während solches unzweideutig für die Individuen 1—3 hervortrat. Dass die erörterte Neigung jedoch nicht allein an Derivate der activen Brombernsteinsäure gebunden ist, sondern sich auch bei andern, activen, asymmetrischen Gebilden wiederfindet, beweisen die nachfolgenden Beispiele.

9. *d*-Brompropionsäureisobutylester, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_9$.

Derselbe besass im April 1895 (für $l = 100 \text{ mm}$) die Drehung:

$$\alpha_D = + 4.50^\circ, d_{20}^{\frac{1}{4} \text{ vac}} = 1.2675, [\alpha]_D = + 3.55^\circ,$$

im Mai 1898 dagegen betrug dieselbe (für $l = 100 \text{ mm}$):

$$\alpha_D = + 0.1^\circ, [\alpha]_D = + 0.08^\circ.$$

Dass auch bei diesem Typus das Chlorderivat sich anders verhält, als das Bromderivat, illustriert das nachstehende Individuum:

10. *d*-Chlorpropionsäuremethylester, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{COOCH}_3$:

Im September 1894 wurde die Drehung dieses Esters ermittelt, sie betrug:

$$\alpha_D = + 21.9^\circ \quad (l = 100 \text{ mm}), [\alpha]_D = \frac{21.9^\circ}{1.1520} = + 19.01^\circ;$$

Die Wiederholung im Mai 1898 ergab für $l = 100 \text{ mm}$:

$$\alpha_D = + 21.70^\circ, [\alpha]_D = + 18.84^\circ.$$

Einem anderen optischen Skelett gehören die folgenden Körper an:

11. *d*-Phenylbromessigsäuremethylester,
 $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot COOCH_3$.

Derselbe wies im Mai 1895 folgende Eigenschaften auf:

$l = 100 \text{ mm}$, $\alpha_D = + 43.0^\circ$, $d_{20}^4 = 1.4421$, $[\alpha]_D = + 29.82^\circ$;

hingegen ergab die Wiederholung im Mai 1898:

$\alpha_D = \pm 0^\circ$, $[\alpha]_D = \pm 0^\circ$.

12. *d*-Phenylbromessigsäureisobutylester,
 $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot COOC_4H_9$.

Die Untersuchung im April 1895 lieferte folgende Daten:

Gef. C 52.5, H 5.58.

Ber. » 53.1, » 5.54.

$l = 100 \text{ mm}$, $\alpha_D = + 12.6^\circ$, $[\alpha]_D = + \frac{12.6^\circ}{1.2892} = + 9.77^\circ$,
 $n_D = 1.5210$.

Die Untersuchung im Mai 1898 führte zu folgenden Ergebnissen:

Gefunden C 52.4, H 5.47.

$l = 100 \text{ mm}$, $\alpha_D = + 6.0^\circ$, $[\alpha]_D = + \frac{6.0^\circ}{1.2892} = + 4.66^\circ$,
 $n_D = 1.5204$.

13. *d*-Phenylbromessigsäure, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot COOH$.

Im Januar 1895 besass die Säure die folgende Drehung:

in Benzol: c = 8.0, l = 200 mm, $\alpha_D = + 7.27^\circ$, $[\alpha]_D = + 45.4^\circ$.

Nachdem die Säure unberührt im verschlossenen Glasgefäß und im diffusen Tageslicht bis zum Mai 1898 gestanden hatte, wurde sie abermals in Benzollösung polarisiert:

c = 6.5, l = 100 mm, $\alpha_D = \pm 0^\circ$, $[\alpha]_D = \pm 0^\circ$;

sie wurde in Benzol (ohne Erwärmen) gelöst, umkristallisiert und auf's Neue polarisiert:

Benzol, c = 6.0, l = 100 mm, $\alpha_D = \pm 0^\circ$, $[\alpha]_D = \pm 0^\circ$.

Während der Schmelzpunkt der Säure im Januar 1895 bei 74° lag schmolz die inaktivierte Substanz bei $78-80^\circ$.

Dass auch bei diesem asymmetrischen Typus die Racemisierung vornehmlich sich an das Vorbandensein von Brom knüpft, wird durch die nachstehenden Ester klargelegt.

14. *d*-Phenylchloressigsäureäthylester,
 $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot COOC_2H_5$.

Die Drehung im April 1895 betrug, pro $l = 100 \text{ mm}$, $\alpha_D = + 29.2^\circ$, die Drehung im Mai 1898 betrug, pro $l = 100 \text{ mm}$, $\alpha_D = + 28.1^\circ$.

15. *l*-Mandelsäureäthylester, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot COOC_2H_5$.

Im überschmolzenen Zustande drehte der Ester im Januar 1895,
 $l = 100 \text{ mm, } [\alpha]_D = -138.75^\circ$,

im überschmolzenen Zustande drehte der Ester im Mai 1898,
 $l = 100 \text{ mm, } [\alpha]_D = -139^\circ$.

16. Isovaleryl-*l*-mandelsäureäthylester,
 $C_6H_5 \cdot CH(O \cdot COC_4H_9) \cdot COOC_2H_5$.

Der Ester besass im Januar 1895 die Drehung:

$$l = 100 \text{ mm, } [\alpha]_D = -102.3^\circ,$$

der Ester besass im Mai 1898 die Drehung:

$$l = 50 \text{ mm, } [\alpha]_D = -50.9^\circ \text{ (pro } 100 \text{ mm } [\alpha]_D = -101.8^\circ\text{).}$$

Die mitgetheilten Zahlen erweisen folgende neue Thatsachen:

1. Es giebt active Verbindungen, vornebmlich Bromsubstitute der Bernsteinsäure, Propionsäure, Phenylsuccinsäure, welche bei andauerndem Stehen ihre ursprüngliche Aktivität erheblich vermindern, bezw. vollkommen einbüssen (vergl. Beispiele 1, 2, 3, 9, 11, 12, 13); hierbei ist es gleichgültig, ob dieselben den festen oder flüssigen Aggregatzustand besitzen.

2. Diese Abnahme der Einbusse der Aktivität vollzieht sich freiwillig und ohne Zersetzung des activen Individuums, da die Zusammensetzung, sowie die physikalischen Eigenschaften (Siedepunkt, Dichte, Lichtbrechung) gewahrt bleiben.

3. Die partielle oder vollkommene Inaktivität stellt eine bleibende Veränderung der Individuen dar, da weder Umfractioniren, noch Umkristallisiren die modifizirten Substanzen zu ihrem anfänglichen Drehungswert führt.

4. Die Fähigkeit der Inaktivierung ist gebunden sowohl an den Bau der Gruppen bei demselben Typus (vergl. 3 und 4), als auch an die Art der vier am asymmetrischen Kohlenstoffatom befindlichen Gruppen; sie bleibt aus bei Hydroxykörpern, ist kaum erkennbar bei Chlorderivaten und tritt leicht auf bei Bromsubstituten.

Anfangs lag es nahe, das beobachtete Phänomen zur Klasse der Multirotation zu rechnen: auch bei den verschiedenartigsten Derivaten der Zuckergruppe lässt sich ja eine allmähliche Abnahme des Drehungswertes constatiren. Jedoch ist dieser letztere Umstand auch der einzige, welcher zwischen beiden Erscheinungen besteht; während die multirotirenden Zucker im Allgemeinen nur eine Abnahme, kein Verschwinden der Aktivität erkennen lassen, erweisen die von mir studirten Typen ein unverkennbares Convergieren

der Drehungswerte zur Null hin oder ein thatsächliches Aufhören der Aktivität. Während bei der „Mehrdrehung“ die Körper mit der constanten verminderten Enddrehung nach dem Umkristallisiren und frischem Auflösen wiederum den erhöhten Anfangswert besitzen, bleibt bei meinem Phänomen trotz Umdestilliren und Umkristallisiren der Nullwert oder die geringe Drehung bestehen; andererseits zeigt auch die directe Messung, dass in den von mir studirten Fällen thatsächlich eine Inaktivirung eingetreten ist, indem z. B. die vorher active *d*-Phenylbromessigsäure nach dem Verschwinden der Drehung auch in ihrem Schmelzpunkt sich verändert, d. h. der racemischen Säure sich genähert hat. Es bleibt daher nur übrig, eine Autoracemisirung, eine Selbstinaktivirung bei jenen discutirten Körpern und Typen anzunehmen. In der Literatur findet sich ein Fall verzeichnet, der einigermaassen ein Analogon zu den von mir beobachteten Erscheinungen darstellt. Für das *d*-Limonenmonochlorhydrat, $C_{10}H_{17}Cl$, fand Wallach¹⁾, dass nach dem Aufbewahren während einiger Wochen eine Inaktivirung eintrat. Dieses Phänomen wird jedoch erheblich complicirt durch eine damit parallel zu beachtende Polymerisation, indem der genannte Körper, statt des ursprünglichen Siedepunktes von 97—98° (bei 11—12 mm Druck), nach erfolgter Abnahme der Aktivität, erst bei 170° und noch höher (bei demselben Druck) siedete. Hingegen bieten die oben ausgeführten Fälle zahlreiche Beispiele für eine nur eindeutige Veränderung, indem alle Eigenschaften der Individuen erhalten bleiben und nur die Aktivität eine tiefgehende Veränderung erfährt.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass das beobachtete Phänomen der Selbstinaktivirung auch bei zahlreichen anderen Typen sich vorfinden dürfte; namentlich scheinen die Halogenverbindungen in Folge der Labilität des Chlors und Broms zu solchen intramolekularen Umlagerungen geeignet zu sein; ferner ist nicht ausgeschlossen, dass eine geringfügige Menge des abgespaltenen Halogenwasserstoffes als Katalysator die Reaction beeinflusst oder beherrscht.

Riga, Polytechnicum, 1. Juni 1898.

¹⁾ Ann. d. Chem. **270**, 190.