

### 32. P. Freundl: Zur Frage der asymmetrischen Synthese

(Eingegangen am 28. Dezember 1908.)

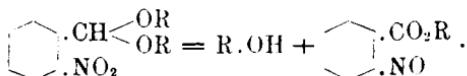
Die im vorletzten Heft der Berichte (41, 4261 [1908]) erschienene Mitteilung von F. Henle und H. Haakh nötigt mich, auf einen vor der Französischen Chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrag (Sitzung vom 14. Juni 1907) zu verweisen; über diesen Vortrag wurde damals nur kurz im Protokoll der Sitzung berichtet (Bull. Soc. Chim. [4], 1, 697—698), und außerdem wurde ich seither durch äußere Umstände an der weiteren Verfolgung dieser Versuche fast gänzlich gehindert, sodaß es sich leicht erklärt, daß meine Arbeit den Hrn. Henle und Haakh entgangen ist.

Trotzdem die genannten Autoren und ich zu demselben negativen Resultate gelangten, sehe ich die Frage nicht als definitiv gelöst an. Ich beabsichtige vielmehr, die Versuchsbedingungen zum Teil gründlich zu ändern, und werde vorläufig nur kurz die angestellten Experimente erwähnen.

Die Grundidee ist, wie bei Henle und Haakh, folgende gewesen: Es sollte eine Reaktion, die sonst nur unter Mitwirkung des Lichtes stattfindet, mit einem racemischen Körper im zirkular-polarisierten Lichte ausgeführt werden.

Unter diesen Bedingungen durfte man hoffen, einen Unterschied zwischen den Umwandlungsgeschwindigkeiten der beiden Isomeren (*d* und *l*) zu finden und aus dem Reaktionsprodukt einen aktiven Körper isolieren zu können.

Als Reaktion wählte ich die von Hrn. Ciamician entdeckte Umwandlung von *o*-Nitro-benzaldehydacetalen in *o*-Nitroso-benzoesäureester:



Bisher wurde das *r*-Diamylacetal in *r*-amylalkoholischer Lösung probiert<sup>1)</sup>. Als Lichtquelle benutzte ich die große Heraeussche Quarz-Quecksilberlampe, die bei richtiger Stromstärke fast beliebig lange leuchten kann. Die gelben und grünen Streifen wurden durch ausgewählte Schirme gehemmt, und das Licht (hauptsächlich  $\lambda = 398$ ) durch Quarznicol und dann Viertelwellen-Glimmerplatte zirkular-polarisiert. Über die Einzelheiten des Apparates werde ich später berichten.

<sup>1)</sup> Die Darstellung des hier gebrauchten Alkohols aus Methyläthylketon ist bereits ausführlich beschrieben worden (Bull. Soc. Chim. (3), 33, 1298). Das noch nicht beschriebene Diamylacetal siedet bei 186—187° unter 11 mm Druck. Es wurde nach Fischers Methode bereitet und gereinigt.

Unter diesen Bedingungen wurde nun eine ungefähr 20-prozentige Lösung von *r*-Diamylacetal in *r*-Amylalkohol der Wirkung des polarisierten Lichtes 400 Stunden lang ohne Unterbrechung ausgesetzt. Nach dieser Zeit konnte ich, weder im Rohprodukt noch im abdestillierten Amylalkohol, eine Spur von Aktivität entdecken, obwohl die chemische Umwandlung wenigstens zum Teil stattgefunden hatte.

Seit dem erwähnten Vortrag habe ich, aus verschiedenen Gründen, nur einen neuen Versuch ausführen können; ich habe nämlich unter denselben Bedingungen eine Lösung von Benzil in Amylalkohol untersucht. Das Resultat war auch negativ, jedoch kann ich es nicht als entscheidend ansehen, denn die Löslichkeit von Benzil in Amylalkohol ist sehr gering und die Versuchsdauer war zu kurz.

Auf Grund eines einzigen Versuches kann ja nicht eine Frage als negativ gelöst betrachten; deshalb beabsichtige ich, wie schon gesagt, neue Experimente unter etwas abgeänderten Bedingungen anzustellen, obwohl ich aus später zu erörternden Gründen zu der Meinung neige, daß der Unterschied zwischen der Umwandlungsschnelligkeit beider Antipoden unter der Wirkung des zirkular-polisierten Lichtes, wenn er überhaupt existiert, jedenfalls sehr klein sein muß.

Diese Notiz hat also nur den Zweck, mir die unbestrittene Verfolgung dieser Versuche zu erlauben; ich kann mich aber nur freuen, wenn von anderer Seite eine Bestätigung meiner Ansicht erfolgt.

Paris, den 22. Dezember 1908.

### 33. K. Fries:

#### Über *o*-Oxy-benzoylameisensäuren und Diketocumarane.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 6. Januar 1909.)

Die *o*-Oxy-benzoylameisensäure tritt in zwei Formen auf, wasserfrei<sup>1)</sup> und als Monohydrat<sup>2)</sup>. Dem Hydrat gibt P. Fritsch die Formel  $C_6H_4(OH)_2 \cdot C(OH)_2COOH$ , eine Auffassung, die auf Grund von Analogieschlüssen berechtigt erscheint. Auch die kürzlich von Finck und mir<sup>3)</sup> beschriebenen Homologen der Oxyketonsäure nehmen,

<sup>1)</sup> Stoermer und Kahlert, diese Berichte 35, 1640 [1902].

<sup>2)</sup> P. Fritsch, diese Berichte 35, 4346 [1902]. — Dem Hydrat und der wasserfreien Verbindung werden naheliegende Schmelzpunkte und auch sonst ähnliche Eigenschaften zugeschrieben. Nach meinen Beobachtungen bei den homologen Säuren muß auf einer Seite ein Irrtum vorliegen.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 41, 4271 [1908].