

Nach einem Versuch mit fester Säure scheint $[\alpha]$ in Benzol etwa 10% höher zu sein als in Chloroform.

Versuch, durch Salzsäure-Abspaltung aus dem Chlorid der aktiven Säure zum aktiven Bis-hydrindon-spiran zu gelangen.

In der angegebenen Weise wurde eine etwa 1-prozentige Chloroform-Lösung der Säure bereitet, die sorgfältig mit Natriumsulfat getrocknet wurde und ungefähr folgende Drehung zeigte:

$$[\alpha]_D^{20} = + \frac{1.00^{\circ} \cdot 100}{1.0 \cdot 1.48} = + 67^{\circ}.$$

Ein bestimmter Teil, der etwa 1.5 g Säure enthielt, wurde mit einem maßigen Überschuß von Phosphorpentachlorid versetzt und in der Kälte in das Chlorid verwandelt, das nach dem Verdampfen des Chloroforms im Vakuum, als in trockenem Äther leicht, in Petroläther kaum löslicher Sirup zurückblieb, der noch Aktivität zeigte.

Die Salzsäure-Abspaltung wurde sofort und in derselben Weise vorgenommen wie beim Chlorid der *d,l*-Säure.

Aus der mit Sodalösung und Tierkohle behandelten Benzollösung des Rohproduktes wurde direkt 1 g reines Spirane vom Schmp. 173° erhalten, das in Benzol wie Chloroform gänzlich inaktiv war. Das Filtrat enthielt noch Chlor offenbar als Ketochlorid. Es wurde deshalb eingedampft und mit gewöhnlichem Alkohol gekocht. Danach wurden noch 0.3 g gleichfalls inaktives Spirane isoliert. Ebensowenig drehte die letzte Mutterlauge polarisiertes Licht.

Das gleiche Ergebnis hatte ein Versuch, bei dem die Salzsäure-Abspaltung mit Chinolin in ätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen wurde.

314. Hermann Leuchs: Die stereochemische Behandlung der Keto-Enol-Frage. (Über Spirane IV.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

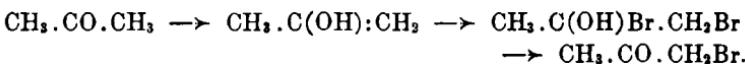
(Eingegangen am 14. Juli 1913.)

Die Ketone zeichnen sich bekanntlich dadurch aus, daß sie sehr leicht und glatt mit Brom oder Chlor reagieren, wenn dem Carbonyl benachbarter Kohlenstoff Wasserstoffatome trägt.

Über den Mechanismus dieser Umsetzung, die zu α -halogenierten Ketonen führt, sind unter andern von A. Lapworth¹⁾ auf Grund einer physikalisch-chemischen Arbeit Vorstellungen entwickelt worden, nach denen zunächst ein Übergang der Ketone in Enole, dann eine

¹⁾ Soc. 85, 30 [1904].

Anlagerung von Brom an die so entstehende Doppelbindung und schließlich Abspaltung von Bromwasserstoff stattfindet:



Mehr Wahrscheinlichkeit als bei den gewöhnlichen Ketonen haben diese Annahmen a priori bei den β -Diketonen, β -Ketosäureestern und ähnlichen Substanzen, bei denen es vielfach gelungen ist, die Enolform rein zu isolieren oder Derivate davon zu erhalten.

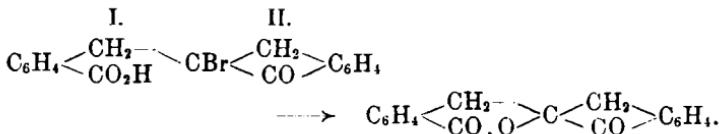
Auf Grund jener Voraussetzungen hat K. H. Meyer¹⁾ ein quantitatives Bestimmungsverfahren von Enolen in einem allelotropen Gemisch von Keton- und Enolform ausgearbeitet, das auf dem verschiedenen Verhalten beider gegen Brom beruht.

Dieses Verfahren kann naturgemäß nur dann ganz genaue Werte liefern, wenn das Keton selbst mit Brom gar nicht reagiert, wenn also kein unmittelbarer Ersatz von Wasserstoff durch Brom stattfindet, sondern die Bromierung ausschließlich auf dem Wege über das Enol erfolgt. Der Neubildung von solchem hat K. H. Meyer Rechnung getragen; ob dies in richtiger Weise geschehen ist, bleibt im Zusammenhang mit der ersten Frage zu erörtern.

Die Darstellung des β -(Benzyl-*o*-carbonsäure)- α -hydrindrons, dessen Konstitutionsbeweis in der vorhergehenden Abhandlung wiedergegeben ist, hat die Möglichkeit geliefert, die erwähnten theoretischen Voraussetzungen experimentell zu prüfen.

In der Säure befindet sich, wie ihre Formel $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{CH}_2 - \text{HC} - \text{CH}_2 \\ \text{CO}_2\text{H} \quad \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix}$ zeigt, Wasserstoff, der leicht durch Brom ersetzt werden sollte. Dies ist tatsächlich der Fall. Die zunächst untersuchte *d,l*-Ketosäure lieferte, in Chloroformlösung mit Brom behandelt, in ganz kurzer Zeit eine bromierte Ketosäure, deren Formel kaum eine andre sein kann als $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{CH}_2 - \text{CBr} - \text{CH}_2 \\ \text{CO}_2\text{H} \quad \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix}$.

Denn die Säure enthält das Brom in leicht abspaltbarer Form, also nicht in aromatischer Bindung, und weiter in solcher Stellung zum Carboxyl, daß sich dieses damit leicht, z. B. beim Erhitzen oder bei Gegenwart von Soda- oder Ammoniak-Lösung, unter Lactonbildung umsetzen konnte.

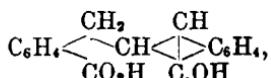


¹⁾ A. 380, 212 [1911].

Nach der wahrscheinlichen Formel der bromierten Säure mußte die Bromwasserstoff-Abgabe ein δ -Lacton geliefert haben, das zugleich ein Spiran, das Dihydro-isocumarin-1-hydrindon-3,2-spiran, vorstellt.

Für eine leichte Bromierbarkeit der Methylengruppe I ist kein Anlaß vorhanden; ein so entstehendes Bromid würde anderseits wohl ganz unbeständig sein und sofort ein Phthalid-Derivat liefern.

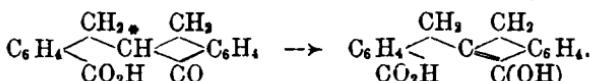
Ein Eintritt von Brom in das Methylen II würde nur wahrscheinlich sein beim Auftreten einer Desmotropie im Sinne des folgenden Schemas:



die keine bekannte Analogie hat und auch nach den Versuchen über die Bromierung des Bis-hydrindon-2,2-spirans ausgeschlossen ist. Die Abspaltung von Bromwasserstoff würde hier zu einem ϵ -Lacton führen. Daß für die Bildung eines solchen aber keine Neigung besteht, zeigt das Verhalten der durch Reduktion aus der Ketosäure entstehenden Alkoholsäure, die an der gleichen Stelle Hydroxyl trägt.

Die Bromierung der inaktiven Ketosäure läßt sich nun natürlich nach dem Lapworth-K. H. Meyerschen Schema leicht erklären; für die Übertragung der Reaktion auf die optisch-aktive Form ergeben sich jedoch gewisse Folgerungen, die experimentell geprüft werden können.

Das asymmetrische Kohlenstoffatom der Ketosäure muß dasjenige sein, das bei der Enolisierung beteiligt ist, da von den dem Carbonyl benachbarten nur dieses Wasserstoff trägt:



Mit der Enolisierung verschwindet aber jede Asymmetrie des Moleküls; und bei der Anlagerung von Brom und Abspaltung von Bromwasserstoff, wobei ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom entsteht bzw. das alte zurückgebildet wird, muß deshalb ein optisch-inaktives Produkt entstehen.

Der Versuch hat nun gegen diese Erwartungen entschieden.

Bei der Bromierung der optisch-aktiven Ketosäure in verdünnter Chloroform-Lösung zeigte das Reaktionsprodukt in Benzol gelöst, eine spezifische Drehung von etwa + 6.5°, die nicht etwa von unveränderter aktiver Ketosäure herrühren konnte, da sie konstant blieb und nicht den für diese Säure charakteristischen Abfall beim Stehen zeigte.

Die Aktivität betrug nur etwa den zehnten Teil von der des Ausgangsmaterials; sie konnte jedoch erhöht werden, dadurch, daß

man die sehr reichlich entstandene inaktive bromierte Ketosäure durch Krystallisation aus Benzol entfernte. Aber auch so gelang es nicht, die drehende Säure als solche rein zu isolieren, da sie nicht fest wurde. Ihr Vorliegen geht aber einwandfrei aus dem Verhalten des Rückstandes gegen Sodalösung hervor. Durch diese wurde die drehende Säure weder racemisiert, noch dauernd als Salz gelöst, sondern in ein neutrales Produkt übergeführt, während sich gleichzeitig die abgelesene Rechtsdrehung von $+0.40^\circ$ in eine Linksdrehung von -0.11° verwandelte. Dabei wurde von der Sodalösung Bromwasserstoff aufgenommen. Es liegt auf der Hand, daß diese Änderung der chemischen Natur und parallel damit die Umkehrung der optischen Drehung durch den Übergang des *d*-2-Brom-2-(benzyl-*o*-carbonsäure)-1-hydrindons in das *l*-Dihydro-isocumarin-1-hydrindon-3.2-spiran bewirkt wurde.

In der Tat gelang es nun auch, diese letztere Substanz in reiner Form zu isolieren und ihre Zusammensetzung durch die Analyse sicherzustellen.

Das aktive Spiran unterscheidet sich von der *d,l*-Form durch den höheren Schmelzpunkt $175-176^\circ$ gegenüber $153-154^\circ$; durch eine andere Ausbildung der Krystalle und vor allem durch die starke optische Aktivität: $\alpha = -65^\circ$ (in Benzol). Diese wurde durch das Erhitzen oder längeres Stehen der Substanz in Lösungsmitteln nicht vermindert oder zum Verschwinden gebracht. Dieses Verhalten spricht dafür, daß in ihr die enolisierbare Gruppe :CH.CO⁻ nicht mehr vorhanden ist, und ist für die angenommene Konstitution beweisend.

Das *l*-Dihydro-isocumarin-1-hydrindon-3.2-spiran ist meines Wissens die erste optisch-aktive Substanz, bei der das Spiran-Kohlenstoffatom zugleich die Rolle des asymmetrischen spielt. Da schon bei Gleichheit der beiden Ringe Aktivität zu erwarten wäre, so liegt hier gleichsam eine verstärkte Asymmetrie vor. Ein besonderer Einfluß auf die Größe der Drehung, zu deren Erhöhung auch die von van t'Hoff festgestellte Wirkung der Ringbildung beitragen sollte, ist jedoch nicht zu erkennen.

Aus den angeführten Versuchen geht wohl einwandfrei hervor, daß die Bromierung von Ketonen durchaus nicht immer und ausschließlich auf dem Wege über die Enolformen erfolgt, wie dies Kurt H. Meyer wiederholt¹⁾ ganz allgemein behauptet hat²⁾, während Lapworth noch an andre Möglichkeiten gedacht zu haben scheint.

¹⁾ A. 380, 214 und 238 [1911]; 398, 51 [1913]; B. 45, 2867 [1912].

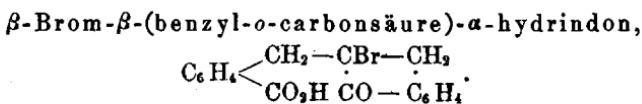
²⁾ Auch Malonsäure soll als Enol — das ist als Substanz mit der Ketenhydrat-Gruppe — reagieren (B. 45, 2868 [1912]). Ob dies richtig ist, wird sich wohl mit Hilfe der optisch-aktiven Monalkyl-malonsäurehalbester feststellen lassen.

Als Gegengrund könnte man höchstens anführen, daß unter der Wirkung noch vorhandener optisch-aktiver Ketosäure die Anlagerung an das Enol asymmetrisch erfolge. Es läge dann aber eine völlige asymmetrische Synthese vor, wie sie trotz vieler Bemühungen noch nicht hat verwirklicht werden können.

Die Menge der entstehenden optisch-aktiven bromierten Ketosäure ließ sich nicht genau bestimmen, sie mag höchstens 5–10 % betragen haben. Aber es geht daraus keineswegs hervor, daß der Rest auf dem Wege über das Enol bromiert wurde, da zwar das Enol inaktives Produkt liefern muß, aber auch das aktive Keton dies tun kann, ganz oder teilweise, je nachdem nämlich die Substitution mit einem mehr oder weniger starken Platzwechsel an dem betreffenden Kohlenstoffatom verknüpft ist.

Indessen bin ich der Ansicht, daß doch die Bromierung hier überwiegend über das Enol geht. Noch eher wird dies bei leicht enolisierbaren Verbindungen der Fall sein. Aber auch bei diesen dürfte die Neigung zur Umlagerung für die Substitution insofern eine durchaus nicht störende Rolle spielen, als in dem Vorstadium der Enolisierung der Ketosauerstoff schon eine gewisse Anziehung auf das benachbarte Wasserstoffatom ausüben und damit dessen Lockerung bewirken muß, so daß es weiter, entweder durch den Sauerstoff unter Enolbildung völlig an sich gerissen oder durch Brom unter Bromwasserstoffabspaltung aus dem Molekül losgelöst werden kann. Das Verhältnis beider Umsetzungen wird von der Art der Reaktion abhängig sein, die im ersten Fall eine monomolekulare, im zweiten eine bimolekulare ist, falls sich nicht schon vorher ein Polymolekül gebildet hat (das natürlich nicht das Enoldibromid ist).

Bei den Bestimmungen nach Kurt H. Meyer reagiert wie dieser annimmt, zunächst das vorhandene Enol, aber es findet noch ein langsamerer Nachverbrauch von Brom statt, der ausschließlich der Neuentstehung von Enol zugeschrieben wird und die Korrektur für das während der Bestimmung gebildete Enol liefert. Ich glaube, daß die tatsächlich vorhandene und bewiesene Möglichkeit der Substitution hier doch nicht ganz zu vernachlässigen ist, da sie die Korrektur zu einer unsicheren Größe macht, wenn schon in der Hinsicht ein gewisser Ausgleich stattfinden kann, daß auch der erste Bromverbrauch einer Reaktion von Enol und Keton mit Brom entsprechen mag.



1.33 g der Säure $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$ ($1/200$ Mol.) wurden in 26 ccm Chloroform gelöst und mit 0.9 g Brom (ber. 0.8 g) versetzt. Nach einigen Minuten trat

Erwärmung und Bromwasserstoff-Entwicklung ein. Die Flüssigkeit wurde im Vakuum eingedunstet und der bleibende feste Rückstand einige Male aus 20 Tln. heißem Benzol umkristallisiert, in dem die Säure ganz beständig ist.

Man erhielt farblose, einseitig zugespitzte Prismen in sehr guter Ausbeute. Sie wurden an der Luft getrocknet, dann im Vakuum. Bei 78° unter verminderter Druck verloren sie 6—10% Krystallbenzol.

0.1469 g Sbst.: 0.3179 g CO₂, 0.0542 g H₂O.

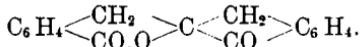
C₁₇H₁₃O₃Br (345). Ber. C 59.13, H 3.77.

Gef. » 59.02, » 4.09.

Die Säure schmilzt gegen 154° unter Abspaltung von Bromwasserstoff und Übergang in das Lacton. Sie ist in Alkohol, Aceton sehr leicht löslich, in Eisessig leicht, in Chloroform, Äther und heißem Benzol ziemlich leicht, in Petroläther kaum löslich. Am Licht wird sie oberflächlich gelb. Die alkoholische Lösung gibt mit Silbernitrat langsam in der Kälte, schneller beim Kochen einen Niederschlag von Bromsilber.

Die Säure löst sich in Soda und Ammoniak nur für einen Augenblick auf, um sofort wieder als Lacton auszufallen; auch mit Alkali erhält man gewöhnlich dieses und nicht das Salz der Oxyketosäure.

Dihydro-isocumarin-1-hydrindon-3,2-spiran,



Die bromierte Säure wurde in Wasser aufgeschlämmt, dem dann überschüssige Sodalösung zugesetzt wurde. Die Säure ging nur teilweise in Lösung, da sie sich sofort in das Lacton verwandelte. Dieses wurde nach dem Absitzen abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Die Ausbeute war fast quantitativ. Das Filtrat enthielt Bromnatrium, die Substanz selbst war halogenfrei. Sie wurde für die Analyse aus wenig heißem Alkohol umkristallisiert und in Nadeln oder gestreiften Prismen erhalten. Sie wurde über Schwefelsäure getrocknet:

C₁₇H₁₃O₃ (264). Ber. C 77.26, H 4.55.

Gef. » 76.97, » 4.40.

Das Lacton schmilzt bei 153—154°. Es ist in Aceton sehr leicht löslich, in Chloroform ziemlich leicht, in heißem Benzol und Eisessig sehr leicht, in Äther und heißem Ligroin oder Wasser wenig löslich. Aus Eisessig scheiden sich unter bestimmten Bedingungen, besonders in der Hitze zuerst Nadeln ab, die sich aber in der Kälte in rechtwinklige Tafeln umwandeln. Von Alkalilauge wird es erst beim Kochen reichlicher aufgenommen und durch Salzsäure wieder als Lacton gefällt.

Gewinnung des β -Brom- β -(benzyl- α -carbonsäure)-hydrindons und des Dihydro-isocumarin-hydrindon-3.2-spirans in optisch-aktiver Form.

Die Bromierung des d - β -(Benzyl- α -carbonsäure)-hydrindons verlief bei sechs verschiedenen Versuchen, die unter ähnlichen Bedingungen ausgeführt wurden, stets in ungefähr gleicher Weise. Ich begnüge mich daher mit der Beschreibung derjenigen Anordnung, die ich für die geeignete halte.

5 g frisch aus heißem Aceton umkristallisiertes Brucinsalz der d -Säure wurden in 200 g Chloroform aufgenommen und mit $2\frac{1}{2}\text{-}n$. Schwefelsäure ausgeschüttelt; und zwar einige Male mehr, als bis zum völligen Verschwinden der Brucinreaktion notwendig war. Dann wurde die Chloroformschicht mit Natriumsulfat getrocknet und optisch untersucht. Es wurde gefunden:

$$[\alpha]_D^{30} = + \frac{1.12^{\circ} \cdot 100}{1.0 \cdot 1.47} = + 76.2^{\circ}$$

Zu gleicher Zeit wurde ein bestimmter Teil der Lösung, der etwa 1.9 g Säure enthielt, mit einem geringen Überschuß von Brom versetzt: 1.3 g. Dieses reagierte in wenigen Minuten unter Bromwasserstoffentwicklung. Die Lösung wurde im Vakuum bei 20° zur Trockne verdampft; der feste Rückstand wurde in heißem Benzol aufgenommen, aus dem in der Kälte 1.9 g krystallbenzolhaltige Prismen vom Schmelzbereich $150\text{---}154^{\circ}$ ausfielen. Diese Substanz war die inaktive Form der bromierten Säure, denn sie war sowohl in Benzol wie in der viel stärkeren Chloroformlösung ganz inaktiv, und ebenso war dies der Fall mit der Benzol-Mutterlauge von einer zweiten Umlösung. Dagegen zeigte das erste Benzolfiltrat, dessen Menge 40 g war, im 1-dm-Rohr eine Drehung von $+0.40^{\circ}$, die sich auch nach 24 Stunden nicht verändert hatte. Beim Einengen dieser Lösung auf 8 g wurden noch 0.25 g der inaktiven Säure gewonnen und die Drehung des Filtrats stieg entsprechend auf $+2.00^{\circ}$. Bei völligem Eindunsten blieb ein in Äther leicht, in Petroläther kaum löslicher Rückstand, der nur zum kleinsten Teil fest wurde. Ich führte deshalb sofort die Umwandlung in das Lacton aus.

Zu diesem Zweck wurde die Substanz wieder in Benzol aufgenommen, das mit Sodalösung durchgeschüttelt wurde. Diese wurde abgetrennt; beim Ansäuern gab sie nur eine leichte Trübung, die in Chloroform übergeführt keine Aktivität zeigte. Die Benzolschicht wurde mit Natriumsulfat getrocknet und auf 40 g eingeeigt: Sie drehte nun 0.11° nach links. Diese Umkehrung des Drehungssinnes und dieses Verhältnis $\frac{+0.40}{-0.11}$ wurde bei allen Versuchen beobachtet

Zur Isolierung des aktiven Spirans wurde die Lösung völlig eingedunstet und der Rückstand mit wenig Äther verrieben. Man erhielt 0.12—0.15 g farblose gegen 160° schmelzende Substanz; sie zeigte noch Bromreaktion am Kupferdraht, enthielt also wohl ein im Benzolkern bromiertes Lacton-spiran. (Einmal aus Benzol umgelöst, gab sie bei der Analyse 73.8% C und 4.2% H.)

Zur Reinigung wurde die Substanz aus mehreren Versuchen einige Male aus heißem Eisessig umkristallisiert, bis sie kein Halogen mehr enthielt und der Schmelzpunkt scharf geworden war.

Es wurden einheitliche leichte, glänzende Nadeln vom Schmp. 175—176° erhalten.

0.03970 g Sbst. (bei 100° getr.): 0.1130 g CO₂, 0.0172 g H₂O.

C₁₇H₁₂O₃ (264). Ber. C 77.26, H 4.55.

Gef. » 77.62, » 4.81.

Die gesättigte benzolische Lösung des analysierten Präparates zeigte im 1/2-dm-Rohr eine Drehung von 0.47° nach links.

$$[\alpha]_D^{20} = - \frac{0.47^\circ \cdot 2 \cdot 100}{1.64 \cdot 0.88} = - 65.3^\circ.$$

Der Wert von α kann nicht sehr genau sein, da der mögliche Ablesungsfehler 5—10% ist.

Die Substanz ist in heißem Eisessig leicht löslich, ebenso in Chloroform, Aceton, schwer in kaltem Eisessig und heißem Alkohol, Äther.

315. Geoffrey Martin: Über die Einwirkung von Methyl-magnesiumjodid auf Siliciumhexachlorid.

(Eingegangen am 25. Juni 1913.)

Läßt man Methylmagnesiumjodid (1 Mol.) auf Siliciumhexachlorid (1 Mol.) in ätherischer Lösung einwirken, so bildet sich kein flüchtiges Methylderivat des Si₂Cl₆, dagegen scheidet sich ein gelbes Pulver ab, das in Säuren und organischen Solvenzien unlöslich ist. Da es von Kalilauge unter Entwicklung von Wasserstoff aufgenommen wird, muß es direkt mit einander verbundene Siliciumatome enthalten¹).

Aus der Bildung solcher unlöslichen Siliciumverbindungen erklärt es sich, daß Bygden²⁾ bei seinen Versuchen nur so geringe Ausbeuten an methylierten Siliciumverbindungen erzielt hat.

¹⁾ Vergl. Geoffrey Martin, B. 45, 2097 [1912].

²⁾ B. 44, 2642 [1911]; 45, 709 [1912].