

dann wurde mit Wasser versetzt und die ausgeschiedene Masse aus Benzol mit Gasolin umgelöst. Schmp. 147°. — II. Eine verd. Soda-lösung des Violons wurde mit Benzoylchlorid in der Kälte geschüttelt. Nach Ausäthern hinterblieben farblose Prismen vom Schmp. 147° identisch mit I.

6.762 mg Subst.: 19.486 mg CO₂, 2.89 mg H₂O. — 6.251 mg Subst.: 17.92 mg CO₂, 2.727 mg H₂O.

C₃₇H₂₆O₆. Ber. C 78.43, H 4.63.

Gef. » 78.61, 78.22, » 4.78, 4.88.

Die Verbindung ist in organischen Lösungsmitteln leicht löslich ohne Farbe und Fluorescenz. In Eisessig tritt jedoch eine ungemein starke, an Fluorescein erinnernde, gelbgrüne Fluorescenz auf. Dasselbe beobachtet man bei Zugabe von etwas Salzsäure zur alkoholischen Lösung der Verbindung. Infolge Abspaltung der Benzoylgruppen verschwindet diese Fluorescenz jedoch bald, der orangegelben Lösung des Violons in Säuren Platz machend. Auch Alkali und Sodalösung, letztere in der Hitze, spalten die Benzoylgruppen leicht ab.

Pikrat der Dibenzoylverbindung. Aus Alkohol bzw. Aceton rotgelbe Prismen. Schmp. 215°.

6.659 mg Subst.: 16.15 mg CO₂, 2.093 mg H₂O.

C₄₃H₂₇O₁₂N₃. Ber. C 66.39, H 3.50.

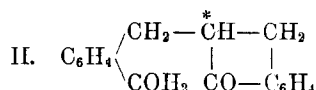
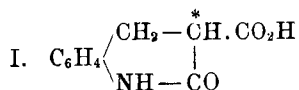
Gef. » 66.14, » 3.52.

103. Hermann Leuchs: Über asymmetrische Umlagerung.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 23. Februar 1921.)

Der aus dem öligen o-Nitrobenzyl-malonester leicht durch Reduktion zu erhaltende Hydrocarbostyryl-β-carbonsäure-ester¹⁾ liefert bei der Verseifung glatt die zugehörige Säure I.



Wenn sie in dieser Form und nicht in einer enolartigen vorlag, mußte es möglich sein, sie in die optischen Antipoden zu zerlegen. Mit Hilfe des Chinidin-Salzes gelang es nun leicht, die Säure in aktiver Form zu gewinnen. Allein es zeigte sich die auffallende Erscheinung, daß die ganze Salzmenge aus Methylalkohol

¹⁾ Reißert, B. 29, 665 [1896].

somit einheitlich auskristallisierte und die darin enthaltene Säure nicht inaktiv war, sondern stark nach rechts drehte: $\alpha_D = +56.4^\circ$; so daß die *l*-Form völlig verschwunden war.

Eine ähnliche Beobachtung habe ich mit J. Wutke¹⁾ schon früher bei dem β -(Benzyl-*o*-carbonsäure)- α -hydrindon (II.) gemacht. Auch hier war das aus kaltem Aceton quantitativ auskristallisierende Brucin-Salz einheitlich und drehte die daraus gewonnene Säure stark nach rechts.

Die Ursache dieser Erscheinung wurde in der Beweglichkeit des Wasserstoffs am asymmetrischen C-Atom gesehen, die durch die Nachbarschaft der enolisierbaren Ketogruppe veranlaßt wird. Krystallisiert nämlich das Salz der vorhandenen oder aus der Enolform entstandenen *d*-Ketosäure aus, so kann nur das Salz der *l*-Ketosäure enolisiert werden:

kryst. $\leftarrow d\text{-Ketosäure-Salz-}l \rightarrow$ Enolsäure-Salz.

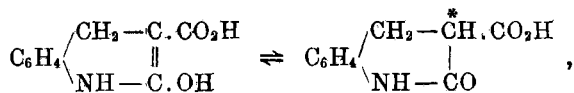
Das Enolsalz kann aber nur zu *d*-Salz ketisiert werden, denn das chemische Gleichgewicht:

l-Säure-Salz (\rightleftharpoons) Enolsäure-Salz (\rightleftharpoons) *d*-Säure-Salz \rightarrow kryst.

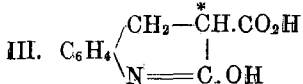
wird stets zugunsten der Bildung des *d*-Salzes verschoben, da dieses auskristallisiert.

Die Umwandlung der *l* in die *d*-Form erfolgt also nicht auf dem Wege über den Racemkörper, sondern über einen Stoff ohne asymmetrisches Atom, der durch Umlagerung ausschließlich den einen optischen Antipoden liefert. Der Fall erfüllt also die Bedingungen der sog. »asymmetrischen Synthese« nur insofern nicht, als dabei die Molekülgröße unverändert bleibt. Ich habe die Reaktion deshalb als »asymmetrische Umlagerung« bezeichnet, um die grundsätzliche Übereinstimmung zu betonen.

Auch bei dem nun untersuchten Halbamid der Malonsäure besteht offenbar die Fähigkeit zur Umlagerung in eine enol-ähnliche Form:



die als Zwischenstufe für den Übergang der *l* in die *d*-Form dient, in die sie sich asymmetrisch umlagert. Eine weitere isomere Form, das Lactim III., scheint sich nicht zu bilden oder spielt gegenüber der anderen keine Rolle, da ihre Entstehung keinen Einfluß auf den Übergang der *l* in die *d*-Form



¹⁾ B. 46, 2425 [1913].

haben kann. Sie enthält wohl selbst ein asymmetrisches C-Atom; ihre Formel scheidet aber für die Hydrocarbostyryl- β -carbonsäure aus, weil sie den glatten Übergang der Antipoden nicht erklären läßt.

Die *d*-Hydrocarbostyryl- β -carbonsäure wurde durch Zersetzen des Chinidin-Salzes mit Salzsäure kristallisiert gewonnen. Sie enthielt so jedoch stets noch geringe Mengen von Chinidin-Hydrochlorid, das sich durch noch so langes Waschen mit Wasser oder selbst Schwefelsäure nicht entfernen ließ. Die völlige Reinigung gelang jedoch durch Lösen der rohen Säure in Eisessig und sofortiges Ausfällen mit Eiswasser.

Die reine *d*-Säure unterscheidet sich von der *d,l*-Säure durch die Kristallform und einen Gehalt von etwa 1 Mol. Wasser. Die erwähnte Drehung von $+56.4^\circ$ in Eisessig zeigt sie nur sofort nach dem Auflösen; sie geht mit dem Abfall monomolekularer Reaktionen schon in $1\frac{1}{2}$ –2 Stdn. auf 0° zurück unter Ausfallen der schwerer löslichen *d,l*-Säure.

Es stellt sich hierbei offenbar das kinetische Gleichgewicht zwischen keton- und enol-artiger Form ein, so daß sehr bald die ganze Menge der Säure auf dem Wege über das räumlich symmetrische Enol inaktiv geworden ist. Auch diese Erscheinung war bei der früher untersuchten Ketosäure schon beobachtet worden.

Die gleichen Verhältnisse finden sich wohl auch bei der von Lovén und Ahlberg¹⁾ beschriebenen α -Sulfo-dipropionsäure. Der Grund, daß sie nicht in optisch-aktiver Form zu erhalten war, dürfte in der Racemisierung über die Enolform zu sehen sein, die besonders schnell in der alkalischen Lösung erfolgt, die die Autoren zur Isolierung der Säure verwendet haben.

d-Hydrocarbostyryl- β -carbonsäure.

*Chinidin-Salz und freie Säure*²⁾: 2.4 g der synthetischen (*d,l*-)Säure und 4.07 g bei 100° getrocknetes Chinidin wurden in 40 ccm heißem Methylalkohol gelöst. Beim Kühlen in Eis entstand ein Brei langer Nadeln, die man absaugte, mit 10 ccm Holzgeist nachwusch und im Vakuum über Schwefelsäure trocknete: 4 g. Durch Einengen des Filtrats bei gelinder Wärme wurden noch 1.5 g und 0.7 g Nadeln erhalten, im ganzen 6.2 g statt der 6.47 g, die für das Salz der *d*- und *l*-Komponente berechnet sind. Alle 3 Fraktionen schmolzen je nach der Art des Erhitzen von 138 – 146° unter Gasentwicklung.

Zur Analyse wurde ein Teil der 4 g (Fraktion I) nochmals aus wenig heißem Methylalkohol umkristallisiert und an der Luft getrocknet:

¹⁾ B. 54, 227 [1921].

²⁾ Ein Vorversuch findet sich in der Dissertation von Fr. Eva Conrad.

0.1378 g Salz verloren bei 20°, dann bei 70° über P_2O_5 unter 15 mm Druck 9 mg.

$C_{20}H_{24}O_2N_2, C_{10}H_9O_2N + 2H_2O$ (551). Ber. H_2O 6.53. Gef. 6.52.

0.1243 g getr. Subst.: 0.3175 g CO_2 , 0.0734 g H_2O .

$C_{30}H_{33}O_5N_3$ (515). Ber. C 69.90, H 6.41.

Gef. » 69.66, » 6.56.

Das getrocknete Salz schmolz bei 138–140° unter Kohlendioxyd-Abgabe.

Zur Prüfung auf die optische Aktivität der in den drei Fraktionen enthaltenen Säure zerlegte man sie, ohne weiteres Umkrystallisieren, mit 5-n. Salzsäure, die auf -10° abgekühlt war. Noch ehe das Salz dabei ganz gelöst war, schied sich schon die Säure in krystallinischer Form aus. Man wusch sie mit stark gekühlter Salzsäure aus, dann gründlich mit Eiswasser. Die Ausbeute war 85–95%.

Der Schmelzpunkt lag in allen drei Fällen bei 145–146° (Kohlendioxyd-Abgabe!)

Zur Drehungsbestimmung diente die in der Kälte hergestellte Lösung in Eisessig.

Die Säure aus Fraktion I zeigte in 3.5-proz. Lösung im $\frac{1}{2}$ -dm-Rohr als Drehung der d-Linie nach

0	5'	10'	15'	20'
+ 1.08° (extrapoliert)	+ 0.98° (ungenau)	0.83°	0.73°	0.64°
25'	30'	35'	40'	45'
0.56°	0.49°	0.42°	0.37°	+ 0.32°
				+ 0.11°

Dann begann die Ausscheidung der dicken vierseitigen Tafeln der in Eisessig schwerer löslichen *d,l*-Säure. Das Filtrat behielt aber noch eine Drehung von $+0.08^\circ$, deren Ursache eine Verunreinigung der *d*-Säure durch salzsaures Chinidin ist, das in Eisessig gelöst stark rechts dreht. Seine Menge war nur sehr gering, und auffallend ist, daß dieses Salz durch Waschen mit Wasser oder selbst mit 5-n. Schwefelsäure nicht entfernt werden kann. Die *d*-Säure zeigte immer noch schwache Salzsäure-Reaktion, enthielt aber keine Schwefelsäure.

Ihre 3.8-proz. Lösung hatte eine Anfangsdrehung von $+1.1^\circ$ und einen ähnlichen Abfall bis zu $+0.08^\circ$ nach dem Auskrystallisieren der *d,l*-Säure.

Die Säure aus Fraktion II zeigte in 3.3-proz. Lösung als Drehung nach

0'	10'	15'	20'	60'
+ 1.09° (extrapoliert)	0.65°	0.50°	0.38°	0.12°

und schließlich im Filtrat von der *d,l*-Säure 0.08° .

Die Werte bei Fraktion III in 3.4-proz. Lösung waren:

0'	20'	40'	60'	80'	100'	20 Stdn.
1.04°	0.65°	0.40°	0.26°	0.14°	+ 0.08°	0.08°
(extrapoliert)						(<i>d,l</i> -Säure abfiltriert)

Demnach bestanden alle drei Fraktionen nur aus dem Salz der *d*-Säure.

Diese ließ sich völlig rein gewinnen durch Aufnehmen in 10 Tln. kaltem Eisessig und sofortiges Eingießen in 30 Tle. Eiswasser. Man erhielt glänzende Nadeln oder Prismen, die chlorfrei waren, während in das Filtrat nach Salzsäure-Gehalt und bläulicher Fluorescenz salzsaures Chinidin gegangen war. Der ganze Verlust war etwa $\frac{1}{5}$.

Die Krystalle wurden an der Luft getrocknet. Bei 60° und 15 mm über P_2O_5 verloren sie Wasser, während die *d, l*-Säure unter den gleichen Bedingungen wasserfreie derbe Tafeln bildet.

$C_{10}H_9O_3N + H_2O$ (209). Ber. H_2O 8.62. Gef. H_2O 9.67, 9.5.

0.1216 getr. Subst.: 0.2812 g CO_2 , 0.0545 g H_2O .

$C_{10}H_9O_3N$ (191). Ber. C 62.83, H 4.71.

Gef. » 63.07, » 4.98.

Die getrocknete Säure ist in Bicarbonat noch klar löslich und schmilzt ebenfalls bei 145–146° unter Zersetzung.

Auch die Aktivität ist ihr erhalten geblieben. Ihre 3.4-proz. Lösung, in Eisessig, die nicht wie sonst augenblicklich entsteht, drehte im $\frac{1}{2}$ -dm-Rohr nach 10 Min. + 0.75° und schied schnell Krystalle ab.

Eine 5.02-proz. Lösung der wasserhaltigen reinen Säure hatte als Drehung nach

0'	5'	10'	15'	20'	35'
+ 1.5°	+ 1.37°	+ 1.25°	+ 1.13°	+ 1.02°	etwa + 0.70°

(extrapoliert) unter Beginn der Krystallisation.

Nach 3 Stdn. war das Filtrat ganz inaktiv. Es berechnet sich

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+ 1.5^\circ \cdot 2 \cdot 100}{5.02 \cdot 1.06} = + 56.4^\circ \text{ (bezogen auf wasserhaltige Säure).}$$

104 Kurt Heß und Ernst Meßmer: Über den asymmetrischen Aufbau der Cellulose und über die Beeinflussung der Rotation von Kohlehydraten durch Kupferhydroxyd-Ammoniak (Schweizers Reagens).

(III. ¹) Mitteilung über Cellulose.)

[Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe i. B.]

(Eingegangen am 4. Februar 1921.)

Die Frage nach der Rotation der Cellulose ist vor nahezu 35 Jahren der Gegenstand einer Diskussion der beiden französischen Chemiker A. Levallois²⁾ und A. Béchamp³⁾ gewesen, die zu einer befriedigenden Lösung nicht geführt hat.

¹) I.: Z. El. Ch. 26, 232 [1920]. II.: Helv. chim. act. 3, 866 [1921].

²) C. r. 98, 44, 732 [1884]; 99, 43, 1122 [1884]; 100, 456 [1885].

³) C. r. 99, 1027 [1884]; 100, 117, 279, 368 [1885]; vergl. auch die Schlußbemerkung C. r. 100, 882 [1885].