

7. Richard Kuhn und Adam Deutsch: Bildung aromatischer Kohlenwasserstoffe aus Dien-carbonsäuren*) (Über konjugierte Doppelbindungen, XXI. Mitteil.¹⁾).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 20. Oktober 1931.)

Bixin, der rote Farbstoff der Bixa-Samen, liefert bei der Zinkstaub-Destillation²⁾ und beim trocknen Erhitzen³⁾ *m*-Xylol. Man glaubte daher lange Zeit an eine aromatische Natur des Farbstoffs. Nach R. Kuhn und A. Winterstein⁴⁾, die für Bixin die Formel eines 3.7.11.15-Tetramethyloctadecanonaen-1.18-dicarbonsäure-monomethylesters in Vorschlag brachten, ist jedoch kein Kohlenstoffring vorhanden. Die Bildung des *m*-Xylols muß sich darnach aus offenen Ketten konjugierter Doppelbindungen inter- oder intra-molekular vollziehen. Es fehlte bisher an Analogien für diese Auffassung. Die vorliegende Untersuchung macht die angegebene Vorstellung über die Xylol-Bildung aus Bixin sehr wahrscheinlich. Es wurde nämlich gefunden, daß schon zweifach ungesättigte aliphatische Carbonsäuren, die nur intermolekular zur Ringschließung befähigt sind, bei der Decarboxylierung reichlich aromatische Kohlenwasserstoffe liefern.

Die Decarboxylierung der einfachsten Dien-carbonsäuren (I), nämlich der Vinyl-acrylsäure ($R = H$), der Sorbinsäure ($R = CH_3$) und der Cinnameryl-acrylsäure ($R = C_6H_5$) hat bereits O. Doebner in einer Reihe von Arbeiten untersucht. Er erhitzte diese Säuren mit wasser-freiem



Bariumhydroxyd und stellte fest, daß sich dabei nicht wie bei gesättigten Carbonsäuren die entsprechenden Kohlenwasserstoffe (II) bilden, sondern polymere Kohlenwasserstoffe, die er als farblose bis hellgelbe, aromatisch riechende Öle beschrieb, die kein Brom addieren und gegen Oxydationsmittel recht beständig sind.

Für den aus Vinyl-acrylsäure erhaltenen dimeren Kohlenwasserstoff, der die Zusammensetzung C_8H_{12} besitzen sollte, stellte O. Doebner⁵⁾ die Formel eines Cyclooctadiens (III) auf, das durch doppelte 1.4-Addition von 2 Butadien-Resten hätte entstehen können. Als 1905 R. Willstätter und H. Veraguth⁶⁾ durch erschöpfende Methylierung des *N*-Methyl-granatins ein echtes Cyclooctadien darstellten, fanden sie dieses völlig verschieden vom Kohlenwasserstoff Doebners. Es nahm begierig Brom auf und war gegen Permanganat sehr unbeständig. R. Willstätter und H. Veraguth halten es „für gewiß, daß die merkwürdigen Kohlenwasserstoffe von Doebner keine doppelten Bindungen enthalten und mit Unrecht als Cyclooctadiene interpretiert worden sind.“ O. Doebner⁷⁾ gab daraufhin die Cyclo-

*) Vorgetragen vor dem Verein Deutscher Chemiker, Wien, 29. Mai 1931.

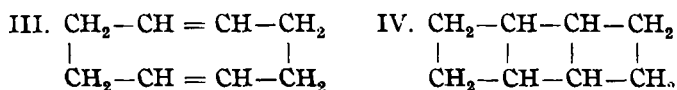
²⁾ XX. Mitteil.: B. 64, 2347 [1931].

³⁾ C. Etti, B. 7, 446 [1874], 11, 864 [1878].

⁴⁾ J. F. B. van Hasselt, Chem. Weekblad 6, 480 [1909]; Rec. Trav. chim. Pays-Bas 30, 1 [1911], 33, 192 [1914]. ⁵⁾ Helv. chim. Acta 11, 427 [1928].

⁶⁾ B. 35, 2129 [1902], u. zw. S. 2133. ⁷⁾ B. 38, 1976 [1905]. ⁸⁾ B. 40, 146 [1907].

octadien-Formel (III) auf und bezeichnete den Kohlenwasserstoff C_8H_{12} als Tricyclooctan (IV).

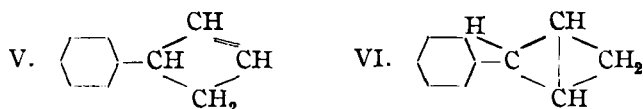


Die Wiederholung der Versuche O. Doebners hat ergeben, daß der dimere Kohlenwasserstoff aus Vinyl-acrylsäure nicht der Formel C_8H_{12} , sondern C_8H_{10} entspricht. Die Decarboxylierung wird also von einer Dehydrierung begleitet. Der Kohlenwasserstoff C_8H_{10} nimmt bei der katalytischen Hydrierung 3 Mole Wasserstoff auf und erweist sich in allen Eigenschaften als aromatisch. Er wurde zu Benzoesäure oxydiert und als Äthyl-benzol identifiziert. Das Tricyclooctan ist aus der Literatur zu streichen. Die Ausbeute an Äthyl-benzol ist nur gering, da die Vinyl-acrylsäure in überwiegender Menge trimere Kohlenwasserstoffe liefert. Diese sind offenbar auch aromatisch, wurden aber nicht näher untersucht.

Viel reicher ist die Ausbeute an dimerem Kohlenwasserstoff bei der Sorbinsäure. Die von O. Doebner⁸⁾ angegebene Formel $C_{10}H_{16}$ ist in $C_{10}H_{14}$ abzuändern. Auch hier handelt es sich nicht um ein Derivat des Cyclooctans, sondern um einen aromatischen Kohlenwasserstoff, der in allen Eigenschaften mit dem von K. v. Auwers⁹⁾ beschriebenen *o*-Propyl-toluol (1-Methyl-2-propyl-benzol) übereinstimmt.

Aus Cinnamenyl-acrylsäure erhielten wir den von O. Doebner beschriebenen gesättigten, dimeren Kohlenwasserstoff, dessen Analysen aber nicht auf die angenommene Formel $C_{20}H_{20}$, sondern auf $C_{20}H_{18}$ stimmen. Nach dem Ergebnis der katalytischen Hydrierung, bei der 9 Mole Wasserstoff aufgenommen wurden, sind 3 Benzolringe vorhanden, von denen einer aus offenen Ketten konjugierter Doppelbindungen entstanden sein muß. Wenn die Bildung dieses Kohlenwasserstoffs so verläuft, wie die des *o*-Propyl-toluols aus Sorbinsäure, so würde ihm die Konstitution eines 1-*o*-Diphenyl-2-phenyl-äthans zukommen, die aber noch nicht bewiesen ist.

In kleiner Menge entsteht bei der Decarboxylierung von Cinnamenyl-acrylsäure ein anscheinend monomerer Kohlenwasserstoff, der nach O. Doebner bei 25° schmelzen und die Konstitution V oder VI besitzen sollte. Es gelang den Schmp. dieses Kohlenwasserstoffs auf 70° zu erhöhen und seine Identität mit Diphenyl festzustellen.



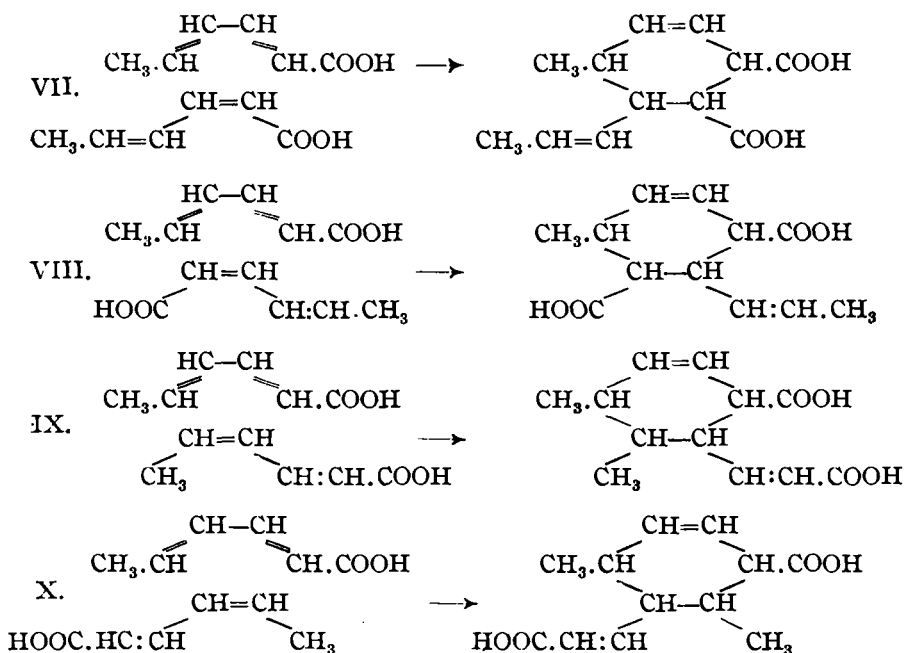
Reaktions-Mechanismus.

Die Bildung von Äthyl-benzol aus Vinyl-acrylsäure und von *o*-Propyl-toluol aus Sorbinsäure ist am besten zu verstehen, wenn man annimmt, daß die Dien-carbonsäuren zunächst eine echte Dien-Synthese im Sinne von O. Diels und K. Alder eingehen, so daß die Diengruppe einer

⁸⁾ B. 35, 2129 [1902], u. zw. S. 2133. ⁹⁾ A. 419, 111 [1919].

Molekel mit nur einer Doppelbindung einer zweiten Molekel unter Bildung eines 6-gliedrigen Ringes reagiert. Diese Addition ist als erste Reaktionsphase aufzufassen, nachdem bereits O. Doebner¹⁰⁾ gezeigt hat, daß Vinylacrylsäure und Sorbinsäure beim Erhitzen auf 130° bzw. 250° polymere Säuren liefern, aus denen man durch Erhitzen mit wasser-freiem Bariumhydroxyd dieselben Kohlenwasserstoffe wie aus den monomeren Dien-carbonsäuren erhält. Eine primäre Decarboxylierung ist auch deshalb wenig wahrscheinlich, weil die dabei zu erwartenden monomeren Butadiene (II), die höchstens spurenweise auftreten, soviel bisher bekannt ist, nicht zu Äthylbenzol bzw. *o*-Propyl-toluol führen würden. Nach C. D. Harries¹¹⁾ führt aber die Dimerisierung von Butadien zu Vinyl-cyclohexen.

Für die angenommene Anlagerung von 2 Molen Sorbinsäure kommen folgende 4 Möglichkeiten in Betracht:



Es ist sehr bemerkenswert, daß die Reaktion, wie sich zeigen läßt, ausschließlich nach VII verläuft, und daß von den Möglichkeiten VIII, IX und X kein Gebrauch gemacht wird. Nur das Schema VII führt zum Kohlenstoff-Skelett des *o*-Propyl-toluols. Würde die Reaktion nach VIII verlaufen, so müßte man nach erfolgter Decarboxylierung und Aromatisierung bei der Oxydation auf Isophthalsäure stoßen. Nach Schema IX und X wären Kohlenwasserstoffe zu erwarten, die bei der Oxydation Hemimellitsäure (Benzol-1.2.3-tricarbonsäure) liefern. Wie wir gefunden haben, führt die Oxydation der aus Sorbinsäure gebildeten „dimeren“ Kohlenwasserstoffe ausschließlich zu reiner *o*-Phthalsäure (Schema VII); Iso-phthalsäure und Hemi-mellitsäure ließen sich nicht nachweisen.

¹⁰⁾ B. 35, 2129 [1902], u. zw. S. 2131; s. a. B. 35, 1142 [1902].

¹¹⁾ A. 383, 206 [1911], 395, 259 [1912].

Unsere Überlegung soll nicht bedeuten, daß in der polymeren Sorbinsäure Doebners eine Dicarbonsäure der Formel VII als solche enthalten ist, was auch nach der Beschreibung der polymeren Säure wenig wahrscheinlich ist. Wir glauben vielmehr, daß die primäre Addition bereits von Verschiebungen der Doppelbindungen¹²⁾, auch von gegenseitiger Hydrierung und Dehydrierung begleitet sein kann. Es ist ja wesentlich, daß die angenommene Dicarbonsäure durch Abspaltung von 2 Mol. CO_2 nicht unmittelbar zu *o*-Propyl-toluol werden kann, sondern daß überdies — abgesehen von einer Verschiebung der Doppelbindungen — noch 2 H-Atome abgegeben werden müssen. Die Analyse der Reaktionsgase zeigt nun¹³⁾, daß Wasserstoff in elementarer Form nicht entweicht. Er kann daher nur zur Hydrierung anderer Doppelbindungen verbraucht worden sein. Das bedeutet, nachdem die Gesamtheit der auftretenden Kohlenwasserstoffe gegen Brom und gegen soda-alkalisches Permanganat gesättigt ist, daß aromatische und hydro-aromatische¹⁴⁾ Kohlenwasserstoffe im Verhältnis 2:1 auftreten werden¹⁵⁾. So ist es verständlich, daß wir die aromatischen Kohlenwasserstoffe erst nach sehr sorgfältiger und wiederholter Fraktionierung in reinem Zustande isolieren konnten. Was Doebner in Händen hatte, waren Gemische aromatischer und hydro-aromatischer Kohlenwasserstoffe, woraus sich auch die Diskrepanz zwischen seinen und unseren Elementaranalysen erklärt.

Das Bild, welches die Decarboxylierung zweifach ungesättigter Carbonsäuren bietet, ist in Einzelheiten schwer zu überblicken, weil 1. Dien-Synthesen, 2. Verschiebungen von Doppelbindungen, 3. Hydrierungen und 4. Dehydrierungen die Kohlensäure-Abspaltung begleiten. Was aus diesem Gewirr klar hervortritt, ist die Dien-Synthese, die bei der Sorbinsäure nur in einer, sehr bevorzugten Richtung verläuft. Man wird geneigt sein, hierfür nicht nur energetische Gründe zu suchen, sondern im Reaktionsverlauf VII, der sich ja in fester Phase abspielt, auch einen Ausdruck für die gegenseitige Orientierung der Sorbinsäure-Molekeln im Kristallgitter zu erblicken.

Beschreibung der Versuche.

Decarboxylierung von Sorbinsäure.

o-Propyl-toluol: Je 20 g Sorbinsäure wurden mit 60 g wasserfreiem Bariumhydroxyd¹⁾ fein verrieben und entsprechend den Angaben von O. Doebner trocken destilliert (Dauer: 1 Stde.). Die übergegangenen Kohlenwasserstoffe (10 g) wurden vom Wasser getrennt, mit Chlorcalcium, dann mit Natrium getrocknet und bei 13 mm über Natrium fraktioniert. Für die Siedegrenzen und Mengen der erhaltenen Fraktionen führen wir zwei Beispiele an:

¹²⁾ vergl. dazu R. Kuhn u. Th. Wagner-Jauregg, B. 63, 2662 [1930].

¹³⁾ O. Doebner, B. 35, 2129 [1902], u. zw. S. 2134.

¹⁴⁾ Vielleicht entstehen durch Hydrierung einzelner Molekeln, die noch keine Dien-Synthese eingegangen sind, auch Paraffine.

¹⁵⁾ Nur Dimerisierung angenommen.

¹⁶⁾ Durch 24-stdg. Erhitzen von $\text{Ba(OH)}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ im Trockenschrank auf 150° dargestellt. Es empfiehlt sich, die Temperatur anfangs nur langsam zu steigern, um Zusammenballen zu verhindern.

Vorlauf	0.62 g bei 40—50°	0.90 g bei 40—53°
1. Fraktion	4.27 g „ 57—63°	3.57 g „ 58—64°
Zwischenlauf . . .	0.54 g „ 65—70°	0.64 g „ 65—75°
2. Fraktion	1.57 g „ 73—120°	1.72 g „ 82—95°
Nachlauf	0.23 g „ 120—130°	0.32 g „ 100—110°

Die ersten Fraktionen beider Versuche wurden vereinigt und noch 4-mal über Natrium fraktioniert. Wir erhielten so 4.55 g 1-Methyl-2-propyl-benzol vom Sdp.₁₄ 65—68°.

3.993 mg Sbst.: 13.09 mg CO₂, 3.705 mg H₂O. — 3.459 mg Sbst.: 11.36 mg CO₂, 3.255 mg H₂O.

C₁₀H₁₄. Ber. C 89.55, H 10.45. Gef. C 89.40, 89.57, H 10.40, 10.53.

$n_D^{19} = 1.4999$, $n_D^{13} = 1.5032$, $d_4^{19} = 0.8747$.

C₁₀H₁₄ $\frac{15}{8}$. Ber. M_D = 44.87, gef. 45.08.

In ausgezeichneter Übereinstimmung hiermit ist nach K. von Auwers¹⁷⁾ für 1-Methyl-2-propyl-benzol: $n_D^{19} = 1.5000^{18)}$, $d_4^{19} = 0.8747^{19)}$ und M_D = 45.08.

Oxydation zu Phthalsäure: 0.50 g Kohlenwasserstoff C₁₀H₁₄ aus Sorbinsäure wurden mit 5.4 g Kaliumpermanganat in 150 ccm Wasser unter Zusatz von 25 ccm 2-n. Soda 10 Stdn. unter Rückfluß zum gelinden Sieden erhitzt. Die übliche Aufarbeitung lieferte 0.1 g reine o-Phthalsäure vom Schmp. und Misch-Schmp. 190° (korr., im zugeschmolzenen Röhrchen).

4.188 mg Sbst.: 8.885 mg CO₂, 1.36 mg H₂O. — 4.256 mg Sbst.: 9.000 mg CO₂, 1.40 mg H₂O.

C₈H₆O₄. Ber. C 57.84, H 3.61. Gef. C 57.86, 57.67, H 3.64, 3.68.

Die Phthalsäure wurde weiter durch Überführung in das Anhydrid und durch die Fluorescein-Reaktion gekennzeichnet.

Um zu prüfen, ob in der 1. Fraktion des Sorbinsäure-Destillates noch isomere Kohlenwasserstoffe enthalten sind, wurden alle bei der Fraktionierung erhaltenen Zwischenläufe vereinigt, nochmals bei 12 mm in 4 Fraktionen zerlegt und jede Fraktion gesondert der Oxydation mit Permanganat unterworfen. Die folgende Tabelle gibt die erhaltenen Ausbeuten an reiner o-Phthalsäure (Schmp. 190°) an:

0.65 g vom Sdp. ₁₄ 55—58°	mit 4.3 g KMnO ₄ :	0.15 g Phthalsäure
0.72 g „ „ 58—61°	„ 4.9 g „	: 0.05 g „
0.72 g „ „ 64—65°	„ 4.9 g „	: 0.10 g „
0.40 g „ „ 66—70°	„ 2.6 g „	: 0.10 g „

Iso-phthalsäure und Hemi-mellitsäure waren in keinem Falle nachzuweisen.

1-Methyl-2-propyl-cyclohexan: 1.069 g o-Propyl-toluol aus Sorbinsäure nahmen in 15 ccm Eisessig unter Zusatz von 0.197 g Platinoxid in 45 Stdn. 640 ccm Wasserstoff (18°, 748 mm) auf (Endwert). Nach Abzug von 70 ccm für den Katalysator (Kontrollversuch) verbleiben 511 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) für die angewandte Substanz, während sich 537 ccm für $\frac{1}{3}$ berechnen. Der Kohlenwasserstoff C₁₀H₁₄ hat somit 2.79 Mol. Wasserstoff aufgenommen. In einem zweiten Versuch verbrauchten 1.98 g Sbst. in 20 ccm Eisessig mit 0.386 g Platinoxid schon in 320 Min. 946 ccm Wasserstoff (korr., 0°, 760 mm) entsprechend $\frac{1}{2.86}$.

Das erhaltene Hexahydro-o-propyl-toluol²⁰⁾, eine wasserklare Flüssigkeit, siedet bei 56° (13 mm) und bei 175.5—176° (755.5 mm).

¹⁷⁾ A. 419, 111 [1919]. ¹⁸⁾ Interpoliert aus $n_D^{19} = 1.4995$ und $n_D^{15.5} = 1.5014$.

¹⁹⁾ Interpoliert aus $d_4^{20} = 0.8740$ und $d_4^{15.5} = 0.8770$.

²⁰⁾ Ob es sich um die cis- oder trans-Form oder um ein Gemisch beider handelt, ist unbekannt.

3.676 mg Sbst.: 11.51 mg CO₂, 4.660 mg H₂O. — 3.234 mg Sbst.: 10.125 mg CO₂, 4.115 mg H₂O.

C₁₀H₂₀. Ber. C 85.71, H 14.29. Gef. C 85.38, 85.41, H 14.19, 14.22.

$n_D^{19} = 1.4468$, $d_4^{19} = 0.8130$. Ber. M_D = 46.18. Gef. M_D = 46.05.

Decarboxylierung von Vinyl-acrylsäure.

Äthyl-benzol: 40 g Vinyl-acrylsäure wurden mit 120 g entwässertem Bariumhydroxyd fein verrieben und der trocknen Destillation unterworfen. Das Destillat lieferte nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Natrium folgende Fraktionen (12 mm):

1. Fraktion.....	etwa 3 g bei 50—65°	1.3 g bei 50—65°
Zwischenlauf	0.71 g „ 65—75°	0.48 g „ 65—75°
2. Fraktion.....	etwa 4 g „ 80—112°	3.0 g „ 80—110°
3. Fraktion.....	etwa 4 g „ 115—130°	2.47 g „ 110—120°

Die beiden letzten Spalten beziehen sich auf einen Versuch mit 30 g Vinyl-acrylsäure und 90 g Ba(OH)₂. Die 1. Fraktionen wurden nochmals über Natrium bei 12 mm (55—57°), dann unter Atmosphären-Druck (134 bis 136°) destilliert. Das erhaltene Äthyl-benzol war der Elementaranalyse zufolge noch nicht ganz rein.

3.188 mg Sbst.: 10.56 mg CO₂, 2.89 mg H₂O. — 4.346 mg Sbst.: 14.345 mg CO₂, 3.835 mg H₂O.

C₈H₁₀. Ber. C 90.51, H 9.49. Gef. C 90.33, 89.99, H 10.15, 9.88.

$n_D^{65} = 1.4942$, $n_D^{75} = 1.4974$, $d_4^{65} = 0.8643$.

Ber. für C₈H₁₀^{1/3}. M_D = 35.54. Gef. M_D = 35.72.

0.1 g des Kohlenwasserstoffs lieferten bei der Oxydation mit 1 g Kaliumpermanganat 40 mg Benzoesäure vom Schmp. und Misch-Schmp. 119°.

3.982 mg Sbst.: 10.07 mg CO₂, 1.755 mg H₂O. — 3.695 mg Sbst.: 9.36 mg CO₂, 1.73 mg H₂O.

C₇H₈O₂. Ber. C 68.85, H 4.92. Gef. C 69.04, 69.08, H 4.91, 5.23.

4.764 mg Sbst.: 3.90 ccm n_{100} -NaOH. — 5.466 mg Sbst.: 4.40 ccm n_{100} -NaOH. — Ber. Äquiv.-Gew. 122, gef. 122, 124.

Aus der 2. Fraktion wurde ein Kohlenwasserstoff vom Sdp. 92—95° (17 mm) bzw. 80—82° (10 mm) erhalten, der offenbar mit dem von O. Doebner beschriebenen Trimeren C₁₂H₁₈ identisch ist.

4.483 mg Sbst.: 14.82 mg CO₂, 3.91 mg H₂O. — 3.408 mg Sbst.: 11.28 mg CO₂, 3.03 mg H₂O.

C₁₂H₁₈. Ber. C 90.00, H 10.00. Gef. C 90.17, 90.27, H 9.76, 9.91.

Aus der 3. Fraktion erhielten wir ein hellgelbes Öl, dessen Elementaranalysen sehr ähnlich ausfielen. Nach dem Siedepunkt dieser Fraktion 130—140° (10 mm), könnten tetramere Kohlenwasserstoffe vorliegen.

3.644 mg Sbst.: 11.995 mg CO₂, 3.17 mg H₂O. — 3.474 mg Sbst.: 11.49 mg CO₂, 3.035 mg H₂O.

Gef. C 89.82, 90.20, H 9.74, 9.78.

Decarboxylierung von Cinnamenyl-acrylsäure.

20 g Cinnamenyl-acrylsäure, mit 60 g wasser-freiem Bariumhydroxyd destilliert, lieferten 11—12 g Kohlenwasserstoff-Gemisch. Beim Fraktionieren über Natrium erhielten wir:

0.5 g Vorlauf von 80—110° (10 mm): Wasserklare Flüssigkeit, intensiv nach Pilzen riechend, gegen Brom und soda-alkalisches Permanganat stark ungesättigt.

0.5 g 1. Fraktion von 120—130° (10 mm), gegen Brom und soda-alkalisches Permanganat gesättigt. Nach dem Umkrystallisieren aus Äther schmolz die Substanz in Übereinstimmung mit O. Doebner bei 25°. Der Schmp. wurde jedoch nach dem Abpressen auf Ton und weiteren Krystallisationen erst bei 70° (korr.) konstant. Die großen glänzenden Blättchen erwiesen sich als Diphenyl (Misch-Schmp. 70°).

10 g 2. Fraktion von 205—210° (10 mm): Zähes, farbloses, intensiv blau fluoreszierendes Öl.

3.197 mg Sbst.: 10.92 mg CO₂, 2.02 mg H₂O. — 4.064 mg Sbst.: 13.92 mg CO₂, 2.485 mg H₂O.

C₂₀H₁₈. Ber. C 93.02, H 6.98. Gef. C 93.16, 93.21, H 7.06, 6.85.

$n_D^{17} = 1.6078$, $d_4^{17} = 1.0484$.

Ber. für C₂₀H₁₈ $\frac{1}{9}$. M_D = 83.76. Gef. M_D = 85.07.

0.86 g Sbst. in 10 ccm Eisessig unter Zusatz von 0.15 g Platinosyd hydriert, nahmen in 3 Tagen 772 ccm Wasserstoff (18°, 756.5 mm) auf (Endwert). Nach Abzug von 37 ccm für den Katalysator (Kontrollversuch) verbleiben 669 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm), während sich 765 ccm unter Annahme von $\frac{1}{9}$ berechnen. Der Kohlenwasserstoff hat somit 8.92 Mol. Wasserstoff aufgenommen. Der hydrierte Kohlenwasserstoff (0.65 g) ging bei 195—202° (12 mm) als farbloses Öl über; $n_D^{17} = 1.5077$.

3.167 mg Sbst.: 10.11 mg CO₂, 3.51 mg H₂O. — 3.174 mg Sbst.: 10.15 mg CO₂, 3.53 mg H₂O.

C₂₀H₃₈. Ber. C 86.96, H 13.04. Gef. C 87.14, 87.21, H 12.41, 12.45.

1.85 g 2. Fraktion wurden mit 3.3 g Chromsäure in 50 ccm Eisessig oxydiert (6 Stdn. bei 60°). Die Verarbeitung lieferte 0.5 g Benzoesäure vom Schmp. und Misch-Schmp. 119°.

8. Richard Kuhn: Über einen neuen Effekt in Lösungen optisch-aktiver Substanzen.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 19. November 1931.)

P. Pfeiffer und K. Quehl¹⁾ berichten unter diesem Titel über Spaltungsversuche an Triäthylendiamin-zinksalzen [Zn en₃]X₂ und an entsprechenden Komplexsalzen des Zinks mit α -Phenanthrolin und α, α -Dipyridyl. Es ist ihnen nicht gelungen, eine Zerlegung in die optischen Antipoden zu erzielen. Doch wurde beobachtet, daß die Salze der komplexen Zink-Ionen mit optisch-aktiven Säuren im Drehungsvermögen stark abweichen von den gewöhnlichen Zinksalzen derselben Säuren. Nach P. Pfeiffer und K. Quehl soll das aktive Ion der Säure²⁾ im komplexen positiven Zink-Ion optische Aktivität induzieren.

Ein ganz analoger Effekt ist vor 4 Jahren von Albrecht und mir³⁾ bei der Salzbildung der *p, p'*-Dinitro-diphenssäure (I) mit

¹⁾ B. 64, 2667 [1931].

²⁾ Ebenso ein Alkaloid-Kation.

³⁾ R. Kuhn u. O. Albrecht, A. 455, 272 [1927], u. zw. S. 282f.