

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 Umkristallisieren aus Äther schmolz die Substanz in Übereinstimmung mit O. Doeblner bei 25°. Der Schmp. wurde jedoch nach dem Abpressen auf Ton und weiteren Krystallisationen erst bei 70° (korrig.) 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 Platinoxyd 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_D¹⁷ = 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.

C₂₀H₃₄. 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 Benzoësäure 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(en)₃]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.

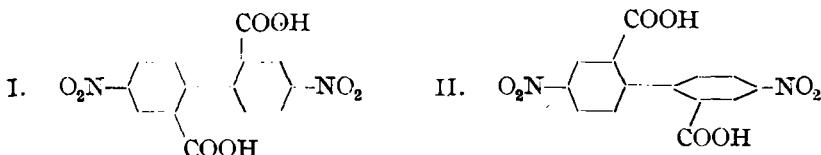
Ein ganz analoger Effekt ist vor 4 Jahren von Albrecht und mir³⁾ bei der Salzbildung der *p, p'*-Dinitro-diphensäure (I) mit

¹⁾ B. 64, 2667 [1931].

²⁾ Ebenso ein Alkaloid-Kation.

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

Chinin und Cinchonidin beschrieben worden. Diese Säure ließ sich ebenfalls nicht in optische Antipoden zerlegen. Trotzdem war die Säure in Form der Alkaloidsalze sehr stark optisch aktiv. Während wir für die Chininsalze von *m*-Nitro-benzoësäure und von Phthalsäure in Alkohol sehr genau das dem Alkaloid allein entsprechende Drehungsvermögen fanden, ($[\alpha]_D = -164$ bis -168° in 96-proz. Alkohol), war das Chininsalz der *p,p'*-Dinitro-diphen-säure in demselben Lösungsmittel stark rechtsdrehend. Für die durch das Alkaloid aktivierte Säure berechnete sich $[\alpha]_D = +700^\circ$. Der beobachtete Effekt wurde in Parallel gesetzt zu bekannten Erscheinungen der asymmetrischen Umlagerung⁴⁾, die vorzugsweise bei leicht racemisierbaren Verbindungen auftreten. Aus diesem Grunde war es nicht überraschend, daß auch bei schonderdster und raschester Zerlegung des rechtsdrehenden Chininsalzes nur optisch-inaktive *p,p'*-Dinitro-diphen-säure zurückgewonnen



werden konnte. Die Ursache der Erscheinung ist vermutlich in einer räumlichen Einstellung der Benzolkerne nach II zu suchen, die in diesem Falle nur in Gegenwart anderer optisch aktiver Stoffe zustande kommt. Bei Anwesenheit von *o*-Substituenten ist dagegen eine solche Konfiguration auch nach Entfernung der optisch-aktiven Hilfsstoffe beständig. Eine ähnliche Erklärung wird auch für die Befunde P. Pfeiffers zu suchen sein.

Die Erscheinung ist, worauf ich die Aufmerksamkeit lenken möchte, nicht nur bei Komplexverbindungen, sondern auch bei organischen Molekülen zu beobachten. Für den Effekt, den R. Kuhn und O. Albrecht als „anomal“, P. Pfeiffer und K. Quehl als „neu“ bezeichnet haben, schlage ich die Bezeichnung „asymmetrische Umlagerung erster Art“ vor. Eine asymmetrische Umlagerung erster Art ist danach nur in Gegenwart optisch aktiver Stoffe nachweisbar. Mit der Entfernung der optisch-aktiven Hilfsstoffe hört auch die Asymmetrie auf. Was bisher als asymmetrische Umlagerung bezeichnet wurde, könnte man „asymmetrische Umlagerung zweiter Art“ nennen. Diese gibt sich noch nach Entfernung der optisch aktiven Hilfsstoffe zu erkennen, indem dann die Ausgangssubstanz ganz oder teilweise in Form eines der beiden Antipoden erscheint (Oxim der 4-Cyclohexanon-carbonsäure, Hydro-carbostyryl- β -carbonsäure u. a.). Zwischen den asymmetrischen Umlagerungen erster und zweiter Art sind Übergänge denkbar. Eine asymmetrische Umlagerung zweiter Art wird in eine solche erster

⁴⁾ W. J. Pope u. St. J. Peachy, W. H. Mills u. A. M. Bain, H. Leuchs u. a., a. a. O. ⁵⁾ S. 282. Insbesondere sei auf die Beobachtungen von J. Read u. A. M. Mc Math, Journ. chem. Soc. London **127**, 1572 [1925], **1926**, 2183, verwiesen, denen zufolge Chlor-brom-methan-sulfonsäure und Chlor-brom-essigsäure unter dem Einfluß optisch aktiver Basen „will be transformed more or less completely into one of the two possible active modifications; but when the asymmetric influence is removed, the form present in excess will undergo auto-racemisation.“

Art übergehen, wenn die aktivierte Substanz so große Racemisierungs-Geschwindigkeit besitzt, daß sie sich nicht mehr präparativ fassen läßt.

Es wäre lohnend, im Gebiete der organischen Chemie nach weiteren asymmetrischen Umlagerungen erster Art zu suchen und dabei zu prüfen, ob nicht diese Erscheinung die biologische Bildung optisch aktiver Verbindungen aus inaktiven Stoffen dem Verständnis näher bringen kann.

9. Eugen Pacsu: Über die Identität meiner 4-Methyl-glucose mit der Briglschen 2-Methyl-glucose.

[Aus d. Frick Chemical Laboratory, Princeton University, Princeton, New Jersey.]
(Eingegangen am 25. November 1931.)

In dem Mai-Heft des „Journal of Biological Chemistry“ ist unter der Aufschrift „On the monomethyl glucose of Pacsu“ von P. A. Levene¹⁾ und Mitarbeitern eine Abhandlung erschienen, in welcher die Autoren auf Grund der Ergebnisse ihrer ausführlichen Versuche feststellen, daß die von mir²⁾ im Jahre 1925 als 4-Methyl-glucose beschriebene Verbindung mit der von P. Brigl und R. Schinle³⁾ im vorigen Jahre erhaltenen 2-Methyl-glucose identisch ist. Die Möglichkeit, daß meine Methyl-glucose ihre Methoxylgruppe nicht am 4., sondern am 2. Kohlenstoffatom trägt, lag auf der Hand, nachdem Brigl⁴⁾ die wichtige Entdeckung gemacht hatte, daß die 2-Methyl-glucose — der bisher allgemein anerkannten Regel entgegen —, mit Phenyl-hydrazin unter den normalen Bedingungen behandelt, ihre Methylgruppe verliert und ein völlig methoxyl-freies Produkt, das Glucosazon, liefert. Eine solche Möglichkeit aber war zur Zeit meiner Veröffentlichung undenkbar, ohne die Behauptungen eines weltberühmten Chemikers, A. Pictet, über das Glucosan und dessen Derivate, sowie andere Literatur-Angaben unbegründet außer acht zu lassen. Nachdem aber von Brigl⁵⁾ die Existenz des Glucosans in Frage gestellt und die Unrichtigkeit der von Pictet dieser Verbindung beigelegten Formel als 1,2-Anhydro-glucose einwandfrei bewiesen worden war, hatte sich die Sachlage vollkommen geändert. Die Umgestaltung der bis dahin als gut begründet geltenden Formeln, besonders einiger Methyläther-Derivate der Zucker, wurde dadurch notwendig. So mußte auch die Richtigkeit der Formel meiner Methyl-glucose, deren Identität mit ihrer 2-Methyl-glucose Brigl und Schinle zunächst nicht bemerkt hatten, nachgeprüft werden. Diese Arbeit war im hiesigen Laboratorium bereits im Gange, als Levenes Mitteilung im Mai erschien. Da in seinem Artikel einige Einzelheiten, die mir in diesem Zusammenhange wichtig erscheinen, nicht näher erörtert sind, halte ich es für nötig, an dieser Stelle kurz die Gründe anzugeben, die mich seinerzeit zur Annahme der 4-Stellung in der Methyl-glucose veranlaßt hatten.

Um neue Isomere der in der Kohlenhydrat-Chemie so wichtig gewordenen, teilweise methylierten Hexosen erhalten zu können, habe ich im Jahre 1924⁶⁾

¹⁾ P. A. Levene, G. M. Meyer u. A. L. Raymond, Journ. biol. Chem. **91**, 497 [1931]; s. auch Science **73**, 291 [1931]. ²⁾ E. Pacsu, B. **58**, 1455 [1925].

³⁾ P. Brigl u. R. Schinle, B. **63**, 2884 [1930].

⁴⁾ P. Brigl u. R. Schinle, B. **62**, 1716 [1929].

⁵⁾ a. a. O.

⁶⁾ E. Pacsu, B. **57**, 849 [1924]; s. auch E. Pacsu, B. **58**, 509 [1925]; E. Pacsu u.

Nada Ticharich, B. **62**, 3008 [1929].