

aus. Das Produkt wird abgesaugt und durch Waschen mit Methanol und Äther getrocknet. Es stellt dann ein braunes, lockeres Pulver dar, das nach einiger Zeit grün und schmierig wird. Das Komplexsalz wird mit der doppelten Gewichtsmenge Kaliumchlorid verrieben; überläßt man dann das Gemisch ein paar Tage lang sich selbst, so wachsen aus ihm farblose Nadelchen (vermutlich Diphenylensulfid) heraus. Dann wird das Gemisch, wie in der voranstehenden Abhandlung beschrieben, erhitzt, wobei das Diphenylensulfid und -disulfid unter Aufblähung der Masse herausdestillieren. Nach dem Erkalten wird der gesamte Rohr-Inhalt mit Äther auf die Nutsche gespült und gut mit Äther gewaschen; die Äther-Lösung wird dann mit verd. Alkalilauge durchgeschüttelt, mit Tierkohle behandelt und zur Trockne gedampft. Der grünlich-gelbe Rückstand (ca. 80 % des angewandten Amins) wird nun entweder über Kupferbronze destilliert, und durch Umkristallisieren des farblosen Destillats aus Methanol das Diphenylensulfid in Gestalt langer, farbloser Nadeln gewonnen. Schmp. 99.5° (Literatur-Angabe: 99.5°).

Oder das Rohprodukt wird aus möglichst wenig siedendem Methanol umkristallisiert. Beim Abkühlen gesteht die Lösung zunächst zu einem Brei fast farbloser Nadeln des Sulfids, dann scheidet sich langsam das Disulfid in Form citronengelber Krystallkörper (besonders an den Gefäßwänden) ab. Durch schnelles Waschen und Schlämmen mit viel kaltem Methanol kann man dann das Sulfid beseitigen, während das Disulfid fast rein zurückbleibt, da es sich viel schwerer und vor allen Dingen langsamer löst. Es ist nach 1-maligem Umkristallisieren aus Methanol analysenrein und schmilzt bei 114.5° (Literatur-Angabe: 113°).

### 313. O. Lutz: Über die Konfigurationen der Mandelsäure aus Amygdalin und der aktiven Phenyl-amino-essigsäuren.

[Aus d. Laborat. für Landwirte u. Mediziner d. Lettländ. Universität zu Riga.]

(Eingegangen am 5. September 1932.)

Die Mandelsäure, welche man aus Amygdalin und rauchender Salzsäure<sup>1)</sup> erhält, wird gewöhnlich als *l*-Säure bezeichnet, da sie in Wasser und vielen anderen Lösungsmitteln Linksdrehung aufweist. Vor nicht langer Zeit zeigten jedoch Karl Freudenberg und Mitarbeiter<sup>2)</sup>, daß diese Säure der Rechtsreihe angehört, und bestätigten diese Tatsache in einer weiteren Arbeit<sup>3)</sup>. Diese Forschungen gewinnen an Bedeutung, da sie den Widerspruch in den Ausführungen G. W. Cloughs<sup>4)</sup> und C. S. Hudsons<sup>5)</sup>, von denen der erste die Mandelsäure aus natürlichem Material der Rechtsreihe, der zweite jedoch der Linkssreihe zuteilte, endgültig klärten.

Die Forscher machten bei ihren Untersuchungen von folgenden Regeln Gebrauch: Sie nahmen an, daß analoge Verbindungen gleicher Konfiguration, bei der Einführung gleicher Substituenten in die Gruppen am asymmetrischen

<sup>1)</sup> Lewkowitsch, B. 16, 1565 [1883]. — Vergl. auch Landolt, Das optische Drehungsvermögen [2. Aufl., 1898], S. 473.

<sup>2)</sup> K. Freudenberg, Brauns u. Siegel, B. 56, 193 [1923].

<sup>3)</sup> K. Freudenberg u. Laura Markert, B. 58, 1753 [1925].

<sup>4)</sup> Journ. chem. Soc. London 113, 534 [1918].

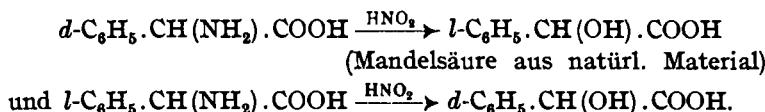
<sup>5)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 40, 813 [1918].

Kohlenstoffatom, ähnliche Veränderung ihrer Drehung erleiden<sup>6)</sup>). Dann hat weiterhin Clough<sup>7)</sup> gezeigt, daß das Drehvermögen ähnlich gebauter Verbindungen von gleicher Konfiguration durch Temperatur-Änderung, Verdünnung oder Zusatz von Neutralsalzen in stets wiederkehrender Weise beeinflußt wird. Hieran schließen sich noch die von Hudson (s. o.) begründeten Regelmäßigkeiten, die nach der Umformung durch Freudenberg, Brauns und Siegel<sup>8)</sup> sehr wohl auch für die Bestimmung der Konfiguration der Mandelsäure gelten.

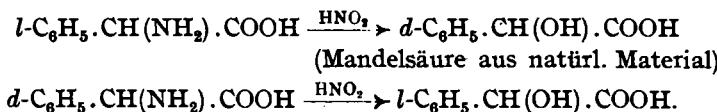
Es schien mir nun von Interesse zu zeigen, daß die optisch aktive Mandelsäure aus natürlichem Material sich auch der Methode von O. Lutz und Jirgensons<sup>9)</sup>, für die die Zuteilung optisch aktiver einbasischer  $\alpha$ -Oxy-säuren zur Rechts- oder Linksserie, einordnen läßt und folgerichtig der Rechtsreihe angehört.

Die Mandelsäuren stehen in naher Relation zu den Phenyl-amino-essigsäuren,  $C_6H_5\cdot CH(NH_2)\cdot COOH$ . Sie lassen sich über die Phenyl-halogen-essigsäuren in die aktiven Phenyl-amino-essigsäuren überführen, und der Übergang dieser letzten in Mandelsäuren ist sogar durch nur eine Reaktion, mittels salpetriger Säure, zu bewerkstelligen.

Nach Mc Kenzie und Clough<sup>9)</sup> haben wir folgende Übergänge und Umkehr-Erscheinungen, wenn wir mit ihnen die Mandelsäure aus natürlichem Material zur optischen Linksserie zählen:



Wenn aber die *l*-Mandelsäure aus natürlichem Material nach Freudenberg und Mitarbeitern, nach G. W. Clough und nach dem weiter unten angeführten Drehkurven-Material als Verbindung, die zur optischen *d*-Reihe gehört, anzusehen ist, wenn andererseits die aktiven Phenyl-amino-essigsäuren<sup>10)</sup> ihrem optischen Verhalten nach, bei Hinzugabe von Säure und Base, eingeordnet werden<sup>11)</sup>, so ergibt sich das folgende, dem vorhergehenden genau entgegengesetzte Schema bei gleichem Material und derselben Reihenfolge derselben:



Diese Anordnung ist wohl nach unserer heutigen Auffassung als die zutreffendste anzusehen. Nach ihr findet allerdings bei der Einwirkung von

<sup>6)</sup> vergl. auch die Arbeiten von P. A. Levene, Journ. biol. Chem. **28**, 145 [1915], **26**, 367 [1916]; P. A. Levene u. G. A. Meyer, Journ. biol. Chem. **26**, 355 [1916], **31**, 623 [1917] u. a.

<sup>7)</sup> Journ. chem. Soc. London **118**, 551 [1918]. <sup>8)</sup> B. **65**, 784 [1932].

<sup>9)</sup> Journ. chem. Soc. London **95**, 791 [1909]; vergl. auch P. Walden, Optische Umkehr-Erscheinungen, S. 57 [1919].

<sup>10)</sup> O. Lutz u. Br. Jirgensons, B. **63**, 448 [1930], **64**, 1221 [1931].

<sup>11)</sup> siehe den experimentellen Teil weiter unten.

salpetriger Säure auf aktive Amino-säuren eine optische Umkehrung statt, ein Ausnahmefall in der Reihenfolge optischer Inversionen durch chemische Reagenzien. Gleiche Ausnahmefälle finden wir nach diesem Schema in der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die aktiven Mandelsäuren und Ammoniak auf die entstehenden aktiven Phenyl-chlor-essigsäuren. In beiden Fällen findet keine optische Umkehrung statt.

### Beschreibung der Versuche.

Mit der *d*- (früher *l*(-))-Mandelsäure aus Amygdalin (Schmp. 132–133°,  $[\alpha]_D^{20} = -155^0$ ) wurde nach der unlängst veröffentlichten Methode der polarimetrischen Untersuchung von Komplexverbindungen aktiver  $\alpha$ -Oxy-säuren mit Molybdänsäure<sup>8)</sup> gearbeitet. Durch Hinzugabe abgestufter Mengen von Salzsäure und Natronlauge zu ihnen gelingt es, graduelle Spaltung des Komplexes zu bewirken und damit starke und stets charakteristische Änderungen der Drehung zu erzielen.

Für den vorliegenden Fall benutzte ich Drehflüssigkeiten, die  $m/_{20}$ -Mandelsäure-Lösungen im Verein mit  $m/_{20}$ -Natriummolybdat-Lösungen und schließlich Salzsäure oder Natronlauge in wechselnder, aber genau bekannter Menge enthielten. Die einzelnen Drehungen, in früherer Weise auf Kurventafel Fig. 1 geordnet, geben das Bild einer *d*-Säure.

Die aktiven Phenyl-amino-essigsäuren erhielt ich durch Spalten der Racemsäure<sup>12)</sup> nach E. Fischer und Weichhold<sup>13)</sup> mit Cinchonin und Chinin. Die Operation ist langwierig und erfordert Aufmerksamkeit. Die Endergebnisse sind nicht hoch.

Um die Racemsäure zerlegen zu können, wird sie zunächst in die *r*-Formyl-phenyl-amino-essigsäure übergeführt, diese mit Cinchonin gespalten und das Cinchoninsalz der einen aktiven Säure annähernd in reiner Form erhalten. Nach der stufenweisen Abspaltung des Cinchonins und dann der Formylgruppe erhält man die *d*-Phenyl-amino-essigsäure (linksdrehend). Ihre Zugehörigkeit zur Rechtsreihe kann leicht nachgewiesen werden, wenn man die Drehkurve mit wechselnden Mengen Chlorwasserstoff oder Natriumhydroxyd<sup>10)</sup> ermittelt (vergl. Tabelle I und Drehkurve 2).

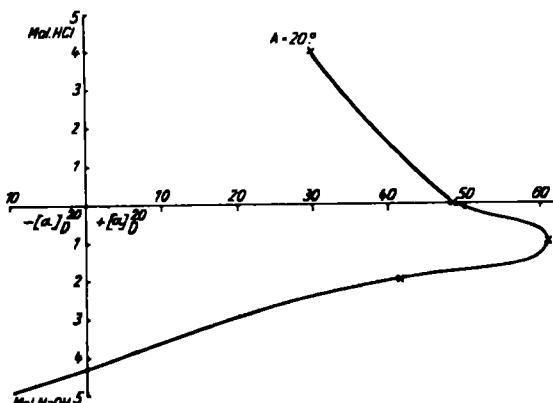


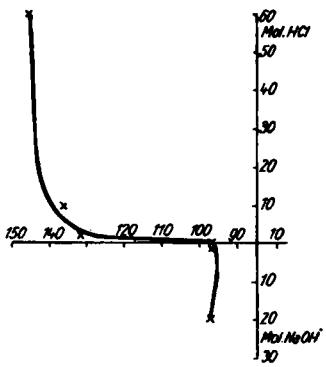
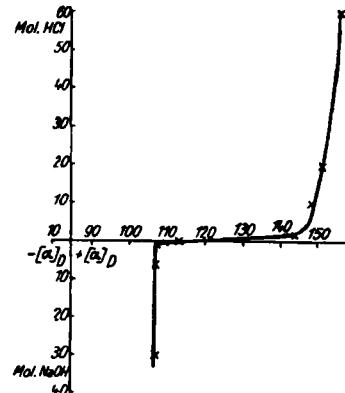
Fig. 1:  $m/_{20}$ -*d*(-)-Mandelsäure +  $m/_{20}$ - $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ .

<sup>12)</sup> Von Dr. Theodor Schuchardt, Görlitz, in reiner Form geliefert. Die Reinheit wurde durch Elementaranalysen kontrolliert.

<sup>13)</sup> B. 41, 1286 (1908); vergl. auch E. Fischer u. Warburg, B. 38, 3997 (1905).

Tabelle I: *d*-Phenyl-amino-essigsäure (vergl. Fig. 2).Versuche mit  $m/_{40}$ -Lösungen bei  $20^\circ$ ; 0.1888 g Säure in 25 ccm.

1 Mol. <i>d</i> -Phenyl-amino-essigsäure	+	1 Mol. NaOH	$[\alpha]_D^{20}$	—	97.4°.
I " "	+	20 " HCl	"	—	131.8°.
I " "	+	10 " "	"	—	136.4°.
I " "	+	60 " "	"	—	145.6°.

 $[\alpha]_D^{20}$  bei  $m/_{40}$ -Lösung in Wasser = —96.7°.Fig. 2:  $m/_{40}$ -*d*-Phenyl-amino-essigsäure,  
 $t = 20^\circ$ .Fig. 3:  $m/_{40}$ -*l*-Phenyl-amino-essigsäure,  
 $t = 20^\circ$ .*l*-Phenyl-amino-essigsäure (rechtsdrehend).

Das Filtrat vom *d*-formyl-phenyl-amino-essigsäuren Cinchonin wird durch eine geeignete Reihe von Operationen in das *l*-formyl-phenyl-amino-essigsäure Chinin übergeführt. Nach Abspaltung des Chinins und der Formylgruppe gewinnt man fast reine *l*-Phenyl-amino-essigsäure. Ihre Zugehörigkeit zur Linksreihe wird durch die Drehkurve nachgewiesen, obwohl die Verbindung selbst, wie auch ihre Salze starke Rechtsdrehung zeigen.

Tabelle II: *l*-Phenyl-amino-essigsäure (vergl. Fig. 3).Versuche mit  $m/_{40}$ -Lösungen bei  $20^\circ$ ; 0.1888 g Säure in 25 ccm.

1 Mol. <i>l</i> -Phenyl-amino-essigsäure	+	1 Mol. NaOH	$[\alpha]_D^{20}$	+	106.9°.
I " "	+	6 " "	"	+	106.9°.
I " "	+	2 " HCl	"	+	143.7°.
I " "	+	10 " "	"	+	147.7°.
I " "	+	20 " "	"	+	150.3°.
I " "	+	60 " "	"	+	154.9°.

 $[\alpha]_D^{20}$  in  $m/_{40}$ -Lösung in Wasser = +113.2°.

Wir haben hier also die eigenartige Erscheinung, daß sowohl die aktiven Mandelsäuren, als auch die Phenyl-amino-essigsäuren die Drehrichtung der entgegengesetzten Reihe vortäuschen. Bei den natürlichen Amino-säuren ist

uns eine ganze Reihe derartiger Beispiele bekannt, ebenso auch bei den Oxyverbindungen (*d*-Fructose) und den Verbindungen mit Oxy- und Amino-gruppen (*d*-Glucosaminsäure).

Hrn. stud. chem. A. Kranklis, der mir bei den Drehungs-Bestimmungen half, sage ich meinen herzlichen Dank.

Riga, den 16. August 1932.

**314. N. D. Zelinsky und E. I. Margolis: Dehydrogenisation der stereoisomeren Dimethyl-cyclohexane; Kontakt-Umlagerung der *cis*- in die *trans*-Formen.**

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. I. Universität, Moskau.]  
(Eingegangen am 8. September 1932.)

Im Jahre 1929 erschien eine Abhandlung von A. Balandin „Zur Theorie der heterogenen Katalyse“<sup>1)</sup>, in welcher der Verfasser auf Grund der von ihm aufgestellten Multiplett-Theorie zu dem Ergebnis gelangt, daß 1. nur 6-gliedrige Ringe dehydriert werden können, 2. an einem Kohlenstoff bisubstituierte Cyclohexane nicht dehydrierbar sind, 3. Cyclohexane, die an verschiedenen Kohlenstoffatomen substituiert sind, deren Substituenten sich jedoch in *trans*-Stellung befinden, ebenfalls keine Dehydrierung erleiden, es sei denn, daß diese zunächst in *cis*-Stellung übergehen. Diese Multiplett-Theorie befaßt sich mit den räumlichen Verhältnissen unter den reagierenden Molekülen und dem Krystallgitter des betreffenden Metall-Katalysators.

Ein Beispiel für ein bisubstituiertes Cyclohexan, dessen Substituenten sich an einem C-Atom befinden, ist das 1,1-Dimethyl-cyclohexan, das von Zelinsky und Djelzowa<sup>2)</sup> untersucht wurde, wobei sich ergab, daß dieser Kohlenwasserstoff nicht dehydriert werden kann, da es sich nicht um einen hexahydro-aromatischen Körper handelt. Aus einer Reihe von Untersuchungen, die Zelinsky<sup>3)</sup> und seine Mitarbeiter ausgeführt haben, geht hervor, daß nur hexahydro-aromatische Körper leicht dehydriert werden. Auf diese Untersuchungen verweist Balandin in seiner Abhandlung als experimentelle Stütze für seine Theorie. Um die Richtigkeit der Ausführungen Balandins experimentell nachzuprüfen, untersuchten wir die isomeren *cis*- und *trans*-Dimethyl-cyclohexane.

Obwohl die *cis*- und *trans*-Formen dieser Dimethyl-cyclohexane durch katalytische Hydrierung der entsprechenden Xyole dargestellt werden können, resultiert jedoch meistens ein Gemisch der stereoisomeren Kohlenwasserstoffe, in dem die eine oder die andere Form vorherrscht, je nach den Versuchs-Bedingungen.

Nach Skita<sup>4)</sup> entsteht bei der Hydrierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe und Alkohole in alkalischer Lösung die *trans*-Form und in saurer Lösung die *cis*-Form, was jedoch von Auwers<sup>5)</sup> bestritten wird. Vavon und seine Mitarbeiter<sup>6)</sup> gingen bei ihren Untersuchungen stereoisomerer cyclischer

<sup>1)</sup> Ztschr. physikal. Chem. (B) **2**, 289 [1929]. <sup>2)</sup> B. **56**, 1716 [1923].

<sup>3)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **43**, 1220 [1911], **44**, 275 [1912]; B. **45**, 3678 [1912], **56**, 787, 1723 [1923]. <sup>4)</sup> A. **431**, I [1923].

<sup>5)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **124**, 209 [1930].

<sup>6)</sup> Bull. Soc. chim. France [4] **39**, 1138, **41**, 357, 677, **43**, 667, **45**, 763, 961, **47**, 901 [1930].