

genauere Prüfung hat keinen überzeugenden Nachweis erbringen können. Nun könnte eingewendet werden, dass es im Athmungsprocess ebenso rasch verbraucht würde, als es entsteht; allein der Annahme dieser Ursache des Verbrauchs steht entgegen, dass die Zellen ein specielles Enzym produciren, welches jenes Superoxyd leicht zersetzt. Dieses Enzym würde gewiss nicht gebildet, wenn das Superoxyd, wie es Reinke annahm, ein nothwendiges Zwischenglied beim cellulären Respirationsprocess sein würde. Wie ich gezeigt habe (l. c.), zerstört die Katalase mit sehr grosser Energie das Wasserstoffsuperoxyd, und sie wirkt selbst noch in einer Verdünnung von 1:50000 zersetzend darauf ein¹⁾. Umgekehrt erfolgt eine allmähliche Schädigung dieses Enzyms durch das Superoxyd, aber erst bei weit höherer Concentration des Letzteren.

Während ich einerseits Chodat und Bach vollständig beistimme, wenn sie folgern, dass Wasserstoffsuperoxyd ein Nebenproduct bei der Respirationsarbeit des Protoplasmas sei, muss ich im Hinblick auf die Thätigkeit der in den Zellen vorhandenen Katalase jenem Superoxyd jede weitere physiologische Bedeutung absprechen²⁾.

Was ferner die Rolle der Peroxydase betrifft, so darf man nicht ausser Acht lassen, dass diese auch manche Körper, z. B. Tannin, Pyrogallol, Hydrochinon, mit Hülfe des molekularen Sauerstoffs, wenn auch weit langsamer als die Oxydase, zu oxydiren vermag.

Universität Tokyo, 25. Mai.

407. N. Zelinsky: Ueber optisch active Kohlenwasserstoffe in der Cyclopenten- und Cyclohexen-Reihe³⁾.

[Aus dem Laborat. für organ. und analyt. Chemie an der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 25. Juni 1902.)

Die Thatsache, dass die optische Activität der einfachsten cyclischen Kohlenwasserstoffe durch Aethylenbindungen in gewissen Fällen bedeutend gesteigert wird, tritt bei näherer experimenteller Untersuchung dieser Frage scharf hervor. Wir verfügen zwar über ein ziemlich reiches Material bezüglich der optischen Activität compli-

¹⁾ Zu jenem Versuche diente ein Rohproduct; für die reine Katalase würde sich also ein weit höherer Wirkungswerth ergeben.

²⁾ Eine kritische Besprechung der Respirationstheorien findet sich im Kap. 12 meiner Schrift: Die chemische Energie der lebenden Zellen, München 1899.

³⁾ Mitgetheilt in dem Sitzungsberichte der Russ. phys.-chem. Ges. am 7. Februar 1902.

cirterer Kohlenwasserstoffe aus der Terpan- und Camphan-Gruppe, finden jedoch nur wenig Angaben über das Drehungsvermögen cyclischer ungesättigter Kohlenwasserstoffe von einfacherer Zusammensetzung. Semmler¹⁾ z. B. erwähnt die optische Activität des von ihm dargestellten »Methylpentamethylenylens« nur beiläufig. Kondakow und Schindelmeiser²⁾ erhielten vor Kurzem ein stark drehendes Methylcyclohexen, indem sie von dem optisch activen, von Zelinsky³⁾ beschriebenen 1-Methyl-3-bromcyclohexan ausgingen. Ein Methylcyclohexen mit hohem Drehungsvermögen — $[\alpha]_D = 81.470$ —, ist auch von mir aus dem erwähnten Bromid vor einigen Jahren erhalten, bis jetzt aber noch nicht beschrieben worden. Unlängst haben Zelinsky und Zelikow⁴⁾ mehrere sehr stark active Kohlenwasserstoffe, Derivate des Cyclohexens, beschrieben.

Als Ausgangsmaterial für die vorliegende Untersuchung dienten mir das β -Methylketopentamethylen von Semmler⁵⁾ und das β -Methylketoexamethylen (Methylhexanon) von Wallach⁶⁾.

Das erstgenannte Keton wurde durch trockne Destillation (in kleinen Portionen) von β -Methyladipinsäure mit 3 Theilen Aetzkalk erhalten, und zwar sind unter diesen Bedingungen die Ausbeuten am besten. Die Fraction 140—150° des rohen Ketons wurde in die Bisulfidverbindung übergeführt; das aus Letzterer regenerirte Methyl-(1)-cyclopentanon-(3) ging bei der Destillation ohne Rest zwischen 142—143° (B = 729 mm) über. Die Ausbeute entspricht 37 pCt. der Theorie. Bei nochmaliger Destillation wurde die Siedetemperatur 142.6° (B = 729 mm) oder 144.2° (corr.) festgestellt. Die übrigen Constanten des Ketons sind die folgenden:

$$\begin{array}{l} d_{40}^{19} = 0.91407 \\ n_{19}^{19} = 1.4340 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{Daraus M. R.} = 27.92. \\ \text{Theorie für } C_6H_{10}O = 27.80. \end{array} \right.$$

Methyl-(1)-cyclopentanon-(3) besitzt eine sehr starke optische Activität. Ich fand:

$$\alpha_D = + 31^{\circ}4' \quad (l = 0.25 \text{ cm}). \quad \text{Daraus } [\alpha]_D = 135.9^{\circ}.$$

Dieses bedeutende Drehungsvermögen⁸⁾ ist um so merkwürdiger, als dieses Keton bei hoher Temperatur aus β -Methyladipinsäure, die selbst sehr wenig activ ist, entsteht. Von grossem Interesse ist ein

¹⁾ Diese Berichte 26, 774 [1893].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2], 61, 485.

³⁾ Diese Berichte 30, 1534 [1897]. ⁴⁾ Diese Berichte 34, 3255 [1901].

⁵⁾ Diese Berichte 25, 3517 [1892]. ⁶⁾ Ann. d. Chem. 289, 338 [1896].

⁷⁾ Siedetemperatur und spezifisches Gewicht nähern sich sehr den von Markownikow angegebenen; s. Journ. der Russ. phys.-chem. Ges. 31, 224 [1899].

⁸⁾ Vergl. Semmler, loc. cit. 3516 und 3518.

Vergleich in dieser Hinsicht zwischen Methyl-(1)-cyclopentanon-(3) und dem ihm entsprechenden secundären Alkohol, dessen Darstellung für den Uebergang zu Methylcyclopenten nothwendig war.

Ganz reines Methyl-(1)-cyclopentanon-(3) wurde mit Natrium in wässrig-ätherischer Auflösung reducirt; der erhaltene Alkohol siedete zwischen 151.5—153°, wobei die Temperatur ziemlich lange bei 151.6—151.8° (B = 757 mm) stehen blieb. Für diesen Hauptantheil wurden die Constanten bestimmt:

$$\left. \begin{array}{l} d_{40}^{21} = 0.9122 \\ n_{21} = 1.4467 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Daraus M. R.} = 29.27. \\ \text{Theorie für } C_6H_{12}O = 29.14. \end{array}$$

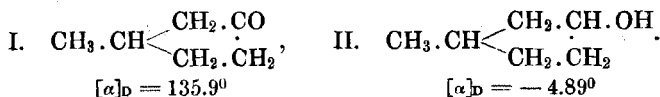
Das Methyl-(1)-cyclopentanol-(3) wies eine schwache Linksdrehung auf:

$$\alpha_D = -1^{\circ}7' \quad (l = 0.25 \text{ dcm}); \quad [\alpha]_D = -4.89^{\circ}.$$

Schon die innerhalb 151.5—153° siedende Substanz war ganz rein, wie die Analyse zeigte:

$$\begin{array}{l} 0.1416 \text{ g Sbst.}: 0.3747 \text{ g CO}_2, 0.1522 \text{ g H}_2\text{O.} \\ C_6H_{12}O. \quad \text{Ber. C } 72.00, \text{ H } 12.00. \\ \text{Gef. } \gg 72.16, \gg 11.94. \end{array}$$

Auf solche Weise lieferte ein stark nach rechts drehendes Keton einen Alkohol mit schwach ausgeprägter Linksdrehung. Die Constitution des Ketons und des Alkohols findet in folgenden Formeln ihren Ausdruck:



In der Formel I befindet sich nur ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, dessen Charakter die Rechtsdrehung des Ketons bedingt. Die Formel II besitzt deren zwei. Dasjenige von ihnen, welches im Cyclopentanringe neu auftritt, erscheint in optischer Hinsicht als ein Antipode gegenüber dem ersten asymmetrischen Kohlenstoffatom; d. h. die Drehung des Methyl-(1)-cyclopentanol-(3) ist das Resultat der gegenseitigen intramolekularen Compensation in der Activität der beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome.

Methyl-(1)-cyclopentanol-(3) wurde mit einem Ueberschusse von Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.96) auf 100° erhitzt; es entstand in theoretischer Ausbeute ein Jodid mit der Siedetemperatur 78—80° (B = 32 mm), resp. 67—68° (B = 15 mm). Beim Stehen färbt es sich bald, indem es theilweise Jod ausscheidet.

$$\begin{array}{l} 0.4148 \text{ g Sbst.}: 0.4554 \text{ g AgJ.} \\ C_6H_{11}J. \quad \text{Ber. J } 60.47. \quad \text{Gef. J } 59.72. \end{array}$$

Methyl-(1)-jod-(3)-cyclopentan ist optisch activ:

$$[\alpha]_D = -2^{\circ}30' \quad (l = 0.25 \text{ dcm}).$$

Methylcyclopenten, C_6H_{10} .

11 g Jodid wurden in wässrig-alkoholischer Lösung mit 7 g Aetzkali behandelt und im zugeschmolzenen Rohre auf 110° erhitzt. Der entstandene Kohlenwasserstoff wurde mit Wasserdampf destillirt und ergab bei der Fractionirung über Natrium eine constante Siedetemperatur von 69° bei 765 mm Druck. Seine übrigen Eigenschaften sind die folgenden:

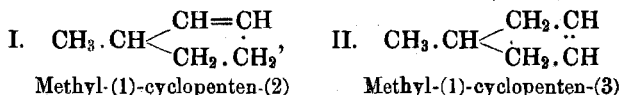
$$\left. \begin{array}{l} d_{4^{\circ}}^{18^{\circ}} = 0.7663 \\ n_{13^{\circ}} = 1.4222 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Daraus M. R.} = 27.19. \\ \text{Theorie für } C_6H_{10} (\overline{\overline{)}} = 27.22. \end{array}$$

Das von mir erhaltene Methylcyclopenten weist eine sehr bedeutende Rechtsdrehung auf:

$$[\alpha]_D = 11^{\circ}19' (l = 0.25 \text{ cm}); [\alpha]_D = 59.07^{\circ}.$$

Hieraus folgt, dass in der ganzen Reihe von Umwandlungen, denen das Methyl-(1)-cyclopentanon-(3) ausgesetzt worden ist, bis auf den Uebergang in den ungesättigten Kohlenwasserstoff, der Charakter seines asymmetrischen Kohlenstoffatoms in optischer Hinsicht keine Veränderung erlitten hat.

Es lag die Möglichkeit vor, dass Methyl-(1)-jod-(3)-cyclopentan bei der Abspaltung von Jodwasserstoff liefern könnte:



Da jedoch das erwähnte Methylcyclopenten optisch activ ist, muss man sich für die erste Formel entscheiden; denn die zweite besitzt kein asymmetrisches Kohlenstoffatom.

Andere Eigenschaften hat das Methylcyclopenten, welches aus Methyl-(1)-cyclopentanol-(3) (Sdp. $151.6-151.8^{\circ}$ bei 757 mm Druck) nach der unlängst von Zelinsky und Zelikow¹⁾ empfohlenen Methode unter Wasserabspaltung bei der Einwirkung von krystallisirter Oxalsäure entsteht. Dieses Methylcyclopenten siedet bei $71.5-72.5^{\circ}$ ($B = 760 \text{ mm}$).

$$\left. \begin{array}{l} d_{4^{\circ}}^{19^{\circ}} = 0.7726 \\ n_{13^{\circ}} = 1.4272 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Daraus M. R.} = 27.25. \\ \text{Theorie für } C_6H_{10} (\overline{\overline{)}} = 27.22. \end{array}$$

$$[\alpha]_D = 21.83^{\circ}.$$

Die Constanten dieses Kohlenwasserstoffes lassen vermuthen, dass er ein Gemisch der beiden oben erwähnten Formen darstellt. Seine optische Activität deutet auf einen Gehalt an dem Isomeren I hin; die etwas höhere Siedetemperatur und ein anderes spezifisches Gewicht werden durch die Gegenwart des Isomeren II bedingt.

¹⁾ Diese Berichte 34, 3249 [1901].

Die Wasserabspaltung unter dem Einflusse der Oxalsäure erfolgt also auf zweierlei Weise.

Zu den optisch activen Abkömmlingen des Cyclopentens gehört auch das unlängst von mir beschriebene Methyl-(1)-methylen-(3)-cyclopentan, C_7H_{12} , ($[\alpha]_D = 57.67^\circ$), das bei der Einwirkung von Oxalsäure auf Dimethyl-(1.3)-cyclopentanol-(3) entsteht. Es kann möglich sein, dass auch dieser Kohlenwasserstoff ein Gemisch von mehreren Isomeren darstellt, unter denen die Gegenwart des Methyl-(1)-methylen-(3)-cyclopentans, $CH_3 \cdot CH \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot C : CH_2 \\ \text{CH}_2 \cdot CH_2 \end{matrix}$, zweifellos bewiesen worden ist ¹⁾.

Methylcyclohexen, C_7H_{12} .

Je nach der Darstellungsweise habe ich mehrere Methylcyclohexene mit verschiedener optischer Activität isolirt.

Linksdrehendes Methylcyclohexanol ²⁾ wurde mit einem Ueberschusse von Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.96) auf 100° erhitzt; das entstandene Methyl-(1)-jod-(3)-cyclohexan besass folgende Eigenschaften: Sdp. 83° (B = 14 mm).

$$d_{40}^{16^\circ} = 1.5306. \quad \alpha_D = 1^\circ 2' (l = 0.25 \text{ dcm}).$$

11 g Methyl-(1)-jod-(3)-cyclohexan wurden im zugeschmolzenen Rohr mit einer wässrig-alkoholischen Lösung von 10 g Aetzkali zusammengebracht. Das Erhitzen — erst auf 100° , dann auf 120° — dauerte mehrere Stunden. Nach dem Abdestilliren mit Wasserdampf wurde der Kohlenwasserstoff getrocknet und zwei Mal mit Natrium destillirt, wobei er (3.5 g) ohne Rest bei $102.5\text{—}103^\circ$ (750 mm) oder $103\text{—}103.5^\circ$ (corr.) überging.

Kondakow (loc. cit.), der diesen Kohlenwasserstoff ebenfalls schon unter den Händen gehabt hat, giebt keine Analyse an. Ebenso fehlt eine Analyse für das optisch inactive Methylcyclohexen von Knoevenagel. Daher glaubte ich, die Reinheit meines Präparates durch eine Analyse prüfen zu müssen.

0.1190 g Sbst.: 0.3810 g CO_2 , 0.1347 g H_2O .

C_7H_{12} . Ber. C 87.89, H 12.61.

Gef. » 87.82, » 12.66.

Folgende Zahlen geben sein specifisches Gewicht und die übrigen Constanten an:

$$\begin{aligned} d_{40}^{27^\circ} &= 0.7937. & \left\{ \begin{array}{l} \text{Daraus M.R.} = 31.78. \\ \text{Theorie für } C_7H_{12} (\text{—}) = 31.82. \end{array} \right. \\ n_{27^\circ} &= 1.4387. \\ \alpha_D &= 16^\circ 10' (l = 0.25 \text{ dcm}); [\alpha]_D = 81.47^\circ \text{ } ^3). \end{aligned}$$

¹⁾ Zelinsky, diese Berichte 34, 3951 [1901].

²⁾ Zelinsky, diese Berichte 30, 1534 [1897].

³⁾ Anmerkung. Dieser Kohlenwasserstoff ist mit demjenigen von Kondakow identisch, weist aber eine etwas höhere optische Activität auf.

Um die Beständigkeit der optischen Activität des Methylcyclohexens zu prüfen, unterwarf ich ein frisch dargestelltes Präparat ca. 8-stündigem Erwärmen mit einer Kaliumcarbonatlösung auf 180—190° im zugeschmolzenen Rohr. Dabei hat sich die Siedetemperatur des Kohlenwasserstoffes durchaus nicht geändert (103°), und seine Activität blieb dieselbe: $\alpha_D = 16^\circ 12'$ ($l = 0.25$ dcm).

Bei dem Stehen, sogar in einem gut geschlossenen Gefässe, erleidet der Kohlenwasserstoff eine Veränderung und wird dann leicht durch Natrium angegriffen. Die Analyse eines Präparates, das vor einem Jahre bereitet worden war, gab ein Resultat, das auf Absorption von Sauerstoff hindeutet:

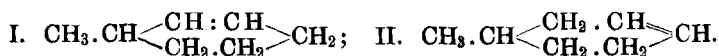
0.1067 g Sbst.: 0.3312 g CO₂, 0.1178 g H₂O.

C₇H₁₂. Ber. C 87.39, H 12.61.

Gef. » 84.65, » 12.35.

Wenn ein so altes Präparat von Methylcyclohexen destillirt wird, beobachtet man eine hoch siedende Fraction (180°) mit dem ausgeprägten Geruch der ungesättigten Alkohole.

Bei der Oxydation von 7 g Kohlenwasserstoff mit 3.8 g Permanganat hat sich die optische Activität des unoxydirt gebliebenen Methylcyclohexens nicht verändert; diese Thatsache, wie auch das starke Drehungsvermögen des Kohlenwasserstoffes beweisen seine Einheitlichkeit zur Genüge. Die Constitution des Methylcyclohexens kann durch zwei Formeln wiedergegeben werden:



Beide enthalten ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, und es ist vorläufig nicht leicht, zu bestimmen, welche von ihnen jenem Methylcyclohexen mit dem $[\alpha]_D = 81.47^\circ$ entspricht.

Kondakow und Schindelmeiser¹⁾ kamen bei der Betrachtung der obigen Formeln für beide Methylcyclohexene zu der irrthümlichen Folgerung, dass nur ein Methylcyclohexen von der Constitution I optisch activ sein müsse, da nur diese erste Formel ein asymmetrisches Kohlenstoffatom habe. Das ist durchaus nicht richtig; beide Formeln besitzen je ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, folglich können beide Methylcyclohexene optisch activ sein.

Ein höher siedendes Methylcyclohexen mit anderen Eigenschaften, das aber ebenfalls optisch activ ist, wird beim mehrstündigen Erhitzen von Methyl-(1)-jod-(3)-cyclohexan (10 g) mit Dimethylanilin (12 g) auf 180—190° erhalten. Der entstandene Kohlenwasserstoff ging bei der

¹⁾ loc. cit.

Destillation über Natrium vollständig zwischen 104—105° (726 mm Druck) über (105.5—106.5° corr.);

$$\left. \begin{array}{l} d_{40}^{20} = 0.8020 \\ n_{20}^{20} = 1.4440 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Daraus M. R.} = 31.80. \\ \text{Theorie für } C_7H_{12} (\text{—}) = 31.82. \end{array}$$

$\alpha_D = 9^\circ 41' (l = 0.25 \text{ dcm}); [\alpha]_D = 48.29^\circ.$

Die optisch inactive Modification dieses Methylcyclohexens ist unlängst von Knoevenagel¹⁾ synthetisch dargestellt worden.

Dasselbe Methylcyclohexen, jedoch bedeutend weniger activ, entsteht beim Erhitzen des genannten Jodids mit wässriger Kaliumcarbonatlösung auf 180°. Siedetemperatur 105.5—106° (corr.)

$$d_{40}^{21} = 0.8008. \quad n_{21}^{21} = 1.4436.$$

$$\alpha_D = 6^\circ 4' (l = 0.25 \text{ dcm}); [\alpha]_D = 30.30^\circ.$$

Noch weniger actives Methylcyclohexen ($[\alpha]_D = 17.78^\circ$) bildet sich aus Methyl-(1)-cyclohexanol-(3) bei der Einwirkung von Oxalsäure²⁾.

Die Reihe der optisch activen Kohlenwasserstoffe — soweit dieselben Derivate des Cyclohexens sind — ist unlängst von Zelinsky und Zelikow²⁾ ziemlich ergänzt worden. Dieselben erhielten:

Dimethyl-(1.3)-cyclohexen, C_8H_{14} $[\alpha]_D = 95^\circ.$

Methyl-(1)-äthyl-(3)-cyclohexen, C_9H_{16} $\text{> } = 56.8^\circ.$

Dimethyl-(1.3)-isopropyl-(4)-cyclohexen, $C_{11}H_{20}$ $\text{> } = 88.53^\circ.$

Ein Menthen mit dem hohen Drehungsvermögen $[\alpha]_D = \text{ca } 115.5^\circ$ ist vor einiger Zeit von Tschugajeff³⁾ isolirt worden.

Die Mehrzahl der hier beschriebenen ungesättigten Kohlenwasserstoffe zeichnet sich durch sehr hohes Drehungsvermögen aus, und der Zusammenhang zwischen dem Auftreten der Doppelbindung und dem Steigen der optischen Activität dieser Kohlenwasserstoffe erscheint äusserst auffallend. Der Zustand der Spannung, die in den ungesättigten, ringförmig gebauten Molekeln bedeutend erhöht ist, findet seinen Ausdruck, wo es sich um active Formen handelt, in der Zunahme des Drehungsvermögens. Um die Richtigkeit dieser Folgerung zu bestätigen, werde ich in einer demnächst folgenden Abhandlung zeigen, wie stark die optische Activität cyclischer Kohlenwasserstoffe mit dem Uebergang derselben in gesättigte Formen abnimmt. Die in dieser Richtung geführte Untersuchung scheint theoretisch interessante Erfolge zu versprechen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 297, 158.

²⁾ Zelinsky und Zelikow, diese Berichte 34, 3252 [1901].

³⁾ Diese Berichte 32, 3332 [1899].