

100. August Klages und Richard Sautter: Ueber optisch active Benzolkohlenwasserstoffe.

(Eingegangen am 8. Februar 1904.)

Für die Synthese optisch activer Benzole kommen zwei Methoden in Betracht: die Spaltung racemischer Kohlenwasserstoffe in ihre Antipoden, und die Einführung optisch activer Reste in den Benzolkern. Die erste Methode verlangt zu ihrer Durchführung Kohlenwasserstoffe mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen in der Seitenkette. Mit Ausnahme des *sec.*-Butylbenzols, das zudem noch aus Bromoäthylbenzol und Zinkäthyl oder aus *n*-Butylchlorid, Benzol und  $\text{AlCl}_3$  bereitet war, kannte man keinen Kohlenwasserstoff dieser Art. Erst neuerdings sind das *sec.*-Butylbenzol,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ , sowie andere Kohlenwasserstoffe mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen leicht zugänglich geworden, seit man gelernt hat, sie aus 1'-alkylieren Styrolen durch Reduction mit Natrium und Alkohol zu bereiten<sup>1)</sup>. Derartig gewonnene Kohlenwasserstoffe sind ausserordentlich rein und in Bezug auf ihre Constitution völlig sicher.

Die Benzolkohlenwasserstoffe lassen sich aus nahe liegenden Gründen nach den von Pasteur ersonnenen Methoden durch Pilzaussaat, fractionirte Krystallisation oder mit Hilfe optisch activer Verbindungen nicht spalten. Es ist vielmehr nöthig, sie zunächst in racemische Basen oder Säuren zu verwandeln, um sie dann mit Hilfe einer der drei Methoden zu zerlegen. Dazu schienen uns die Sulfosäuren des *sec.*-Butyl- und *sec.*-Amyl-Benzols,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_3\text{H}_7$ , geeignet, aus denen wir durch Abspaltung der Sulfogruppe die entsprechenden optisch activen Benzole zu erhalten hoffen<sup>2)</sup>. Von Bedeutung ist dabei, dass wir bereits an einem anderen Beispiele festgestellt haben, dass optisch active Benzole wenig zur Racemisirung neigen, und weder durch Lösen in concentrirter Schwefelsäure noch durch Erhitzen mit alkoholischem Kali auf höhere Temperatur ihr Drehungsvermögen einbüßen.

Zur Durchführung der zweiten Methode: Einführung eines optisch activen Restes: haben wir optisch actives Amyljodid be-

<sup>1)</sup> Radziszewsky, diese Berichte 9, 261 [1876]; Schramm, Monatsh. für Chem. 9, 620.

<sup>2)</sup> A. Klages, diese Berichte 35, 2633, 3506 [1902]; 36, 1628, 1633, 3688 [1903].

<sup>3)</sup> *Sec.* Butylbenzolsulfosaures Ammonium (5:1000) ist in der That ein Nährboden, auf dem *Penicillium* nach 3 Wochen, ohne Zusatz von Salzen, wächst. *Oidium* und *Mucor* gedeihen ohne Nährsalze weniger gut.

nutzt, das wir aus reinem, optisch activem Amylalkohol ( $[\alpha]_D^{18} = -5.89^\circ$ ) bereitet haben. Den optisch activen Amylalkohol haben wir uns auf Anrathen Marckwald's nach seiner Nitrophtalester-Methode aus böhmischem Melassefuselöl bereitet. Der optisch active Amylalkohol gehört nach unseren Erfahrungen nicht zu den mit den Hilfsmitteln des wissenschaftlichen Laboratoriums leicht zugänglichen Substanzen. Man kann ruhig sagen, dass die Darstellung des reinen Alkohols für den nicht vollständig damit Vertrauten eine Aufgabe ist, die einen gewissen Grad von Sorgfalt und Geschicklichkeit voraussetzt, denn die Ausbeute an reinem, optisch activem Alkohol beträgt nach dieser Methode nur etwa 2 pCt. von den im Rohfuselöl vorhandenen, bezw. 7—8 pCt. von einem durch Behandeln mit Salzsäure angereicherten 76-proc. Amylalkohol. Die Herstellung von 85 g reinem, optisch activem Alkohol, die der Eine von uns (Sautter) ausführte, erforderte einschliesslich der Darstellung von 2 kg 3-Nitrophtalsäure, und ohne dass unvorhergesehene Complicationen eintraten, einen Zeitaufwand von 5 Monaten.

Aus 20 L böhmischem Fuselöl (aus Rübenzuckermelassesprit) wurden mittels eines  $1\frac{1}{2}$  m hohen, mit Asbest umkleideten Aufsatzes 8800 g Amylalkohol, Sdp. 127—130°, gewonnen, in Portionen, deren Drehungswinkel sich bewegte zwischen  $\alpha_D = -4.06^\circ$  und  $\alpha_D = -5.9^\circ$  [1=2] (entsprechend 42—61 pCt. des activen Bestandtheils). Der gesammte Alkohol wurde in Sektflaschen der Esterification mit Salzsäuregas unterworfen, wobei je 4 Stunden auf 100° erhitzt wurde; von den insgesamt 63 Füllungen ging keine einzige durch Zerspringen des Glases verloren. So erhielten wir 1450 g unveresterten Amylalkohol vom Drehungsvermögen  $\alpha_D = -7.46^\circ$  [1=2], entsprechend einem Gehalt von 76 pCt. optisch activen Alkohols; als Nebenproduct entstanden dabei 6 kg Amylchlorid. Durch successives Verestern mit 1483 g 3-Nitrophtalsäure und fractionirte Krystallisation des Esters aus Benzol resultirten 307 g der activen Estersäure vom Schmp. 111—112° (nach Marckwald 113.5—114.5°), die selbst nach wochenlang fortgesetztem Umkrystallisiren ihren Schmelzpunkt nicht mehr änderten: grosse, gelbliche, glasglänzende Rhomboëder. Der Schmelzpunkt war genau nach Marckwald im Glycerinbade mit Metallrührer bestimmt worden; für 1° Erhöhung 3—4 Minuten. Bei der Veresterung wurde das Verhältniss von Alkohol und Säure genau nach den Angaben Marckwald's (diese Berichte 34, 479) gewählt, trotzdem gestaltete sich die Entmischung nach Gewinnung der 307 g Estersäure so mühevoll, dass die Krystallisation nicht weiter verfolgt wurde. Durch Verseifen wurden 85 g reinen,

activen Alkohols vom Sdp.  $128^{\circ}$  und Drehungsvermögen:  $\alpha_D^{15^{\circ}} = -9.62^{\circ}$  [ $l = 2$ ] erhalten, das spec. Drehungsvermögen berechnete sich zu  $[\alpha]_D^{15^{\circ}} = -5.89^{\circ}$ , kurz, wir erhielten den reinen, activen Amylalkohol, wie ihn Marckwald<sup>1)</sup> beschrieben hat. Die Ausbeute, 7,8 pCt., deckt sich ungefähr mit den Angaben Marckwald's, der aus 700 g 62-proc. Amylalkohol 78 g der reinen Estersäure gewann, die theoretisch 22 g Amylalkohol liefern sollte..

Das optisch active Amyljodid haben wir nach dem Vorgange Just's durch Sättigen des Alkohols mit trockenem Jodwasserstoff und kurzes Erwärmen der Lösung auf  $100^{\circ}$  dargestellt. Die Ausbeute betrug 65 pCt., nicht fast 100 pCt. wie Just angiebt.

Die erhaltenen Constanten weichen erheblich von den bisher bekannten ab. Um aber ganz sicher zu sein, dass wir reines, optisch actives Amyljodid unter den Händen hatten, haben wir einen Theil durch feuchtes Silberoxyd in den Alkohol übergeführt, dessen Drehungsvermögen das ursprüngliche war. Somit sind folgende Constanten diejenigen des reinen, optisch activen Amyljodids:

$$l = 1; t = 15^{\circ}, \alpha_D = + 8^{\circ} 48', [\alpha]_D = + 5.78^{\circ}, [M]_D = + 11.44^{\circ}.$$

$$l = 2; t = 12^{\circ}, \alpha_D = + 17^{\circ} 58', [\alpha]_D = + 5.88^{\circ}, [M]_D = + 11.64^{\circ}.$$

$$l = 2; t = 16^{\circ}, \alpha_D = + 17^{\circ} 28'.$$

$$d_4^{15} = 1.5232, n_D = 1.4981, \text{ M.-R. ber. } 38.18, \text{ gef. } 38.10.$$

$$d_4^{12} = 1.5287, n_D = 1.5007, \text{ M.-R. ber. } 38.18, \text{ gef. } 38.13.$$

0.1256 g Sbst.: 0.1486 g AgJ.

$C_5H_{11}J$ . Ber. J 64.09. Gef. J 63.93.

Optisch actives Amyljodid siedet unter 760 mm Druck bei  $148^{\circ}$  (i. D.).

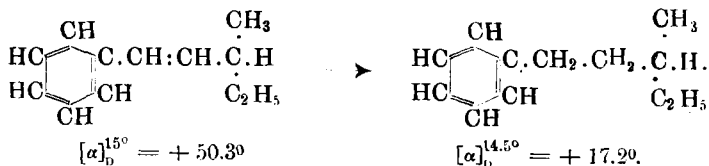
Die Differenzen mit den Angaben früherer Autoren ergeben sich aus der Uebersicht auf S. 652:

Im Siedepunkt und im spec. Gewicht zeigen sich gegen die früheren Werthe bedeutende Abweichungen. Die Daten Le Bel's für das Drehungsvermögen seines Alkohols und des daraus bereiteten Jodids lassen auf ein Product von ca. 95 pCt. activen Bestandtheils schliessen; demnach hätte dieser Autor schon ein nahezu reines, actives Jodid in den Händen gehabt. Dem widerspricht aber die bedeutende Differenz im Siedepunkt und im spec. Gewicht. Marckwald hat bereits (diese Berichte 34, 479 [1901]) auf eine gewisse Unsicherheit der Le Bel'schen Angaben hingewiesen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 479 [1901].

Jahr	$C_5H_{11}OH$ $\alpha_D$	$C_5H_7J$ $\alpha_D$	d	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	Sdp.	Autor
1874	$-4^{\circ}07'$ [1 = 1]	$+8^{\circ}40'$ [1 = 1]	—	—	—	144—145 <sup>o</sup>	Le Bel, Bull. [2] 21, 543
1876	$-4^{\circ}38'$ [1 = 1]	$+8^{\circ}13'$ $+8^{\circ}20'$ [1 = 1]	1.54 [15 <sup>o</sup> ]	$+5.34^{\circ}$ $+5.41^{\circ}$	$-10.57^{\circ}$ $-10.71^{\circ}$	144—145 <sup>o</sup>	Le Bel, Bull. [2] 25, 545
1883	$-4.6^{\circ}$ [1 = 2]	$+7^{\circ}51'$ [1 = 2] bei 16 <sup>o</sup>	1.544 [16 <sup>o</sup> ]	$+2.54^{\circ}$ [16 <sup>o</sup> ]	$+5.03^{\circ}$	144—145 <sup>o</sup>	Just, Ann. 220, 150
1894	$[\alpha]_D =$ $-4.4^{\circ}$	$+5^{\circ}58'$ [1 = 1]	1.48	$+3.77^{\circ}$	$+7.46^{\circ}$	139—144 <sup>o</sup> [B = 727]	Mlle J. Welt, Bull. [3] 11, 1178
1894	—	—	1.538 [20 <sup>o</sup> ]	$+4.55^{\circ}$	$+9.00^{\circ}$	144—146 <sup>o</sup>	Walden, Z. phys. Ch. 15, 647
1896	$[\alpha]_D =$ $-4.4^{\circ}$	—	—	$+3.79^{\circ}$	$+7.50^{\circ}$	—	Guye und Chavanne, Bull. [3] 15, 192
—	—	—	1.5068 [21 <sup>o</sup> ]	$+4.28^{\circ}$	$+8.47^{\circ}$	146—147 <sup>o</sup>	Kondakow- Goldberg, Ж 28, 807
1904	$[\alpha]_D =$ $-5.89^{\circ}$	$+8^{\circ}48'$ [1 = 1]	1.5232 [15 <sup>o</sup> ]	$+5.78^{\circ}$ [15 <sup>o</sup> ]	$+11.44^{\circ}$	148 <sup>o</sup>	Klages u. Sautter

Das active Amyljudid wurde nach der Grignard'schen Reaction mit Benzaldehyd in Wechselwirkung gebracht, und das entstauende Gemisch von secundärem Carbinol und Styrol zuerst mit Salzsäuregas und dann mit Pyridin<sup>1)</sup> behandelt. Das erhaltene optisch active Hexenylbenzol wurde durch Behandeln mit Natrium und Alkohol<sup>2)</sup> zu optisch activem Hexylbenzol (Metho-(1<sup>3</sup>)-pentylbenzol) reducirt:



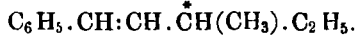
Das Drehungsvermögen des optisch activen Hexenylbenzols ist etwa so gross wie dasjenige des Camphers, dasjenige des activen Hexylbenzols ist ganz bedeutend kleiner. Es ergibt sich daraus, wieviel stärker der Benzalrest  $C_6H_5 \cdot CH$ : auf das Drehungsvermögen einwirkt als der gesättigte Benzylrest,  $C_6H_5 \cdot CH_2$ ., mit anderen Worten: es zeigt sich auch an diesem einfachen Beispiele

<sup>1)</sup> A. Klages, diese Berichte 35, 2245 [1902].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 2633 [1902] etc.

der intensive Einfluss, den der Eintritt einer Aethylen-doppelbindung auf das Drehungsvermögen einer Substanz ausübt. Walden hat diesen Einfluss bei einer Reihe von complicirten Säureestern nachgewiesen und z. B. beim Uebergange von Zimmtsäure- in Hydrozimmtsäure-Amylester eine Abnahme um fast ein Drittel des ursprünglichen Werthes constatirt.

**Actives Metho-(1<sup>3</sup>)-penten-(1<sup>1</sup>)-yl-benzol,**



1 Mol. Amyljodid (20 g) wurden mit 1 Mol. (2.4 g) Magnesium und 60 g absolutem Aether in Reaction gebracht und zu der klaren, auf 0° abgekühlten Lösung allmählich eine Lösung von 12 g Benzaldehyd in Aether gefügt. Nach einiger Zeit schied sich die Magnesiumdoppelverbindung am Boden des Gefässes als Oel ab. Das Reactionproduct wurde mit Eis und etwas Essigsäure zersetzt, und die ätherische Lösung energisch mit Bisulfit behandelt, um den unveränderten Benzaldehyd zu entfernen. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde das rückständige Oel im Vacuum destillirt. Es ging zunächst ein geringer Verlauf bei 60–70° über (15 mm), dann destillirte der Rest zwischen 110–130° unter deutlicher Wasserabsplaltung. Zur Orientirung wurde eine Probe des Oeles vom Sdp. 126° bei 15 mm Druck untersucht.

$$d_4^{120} = 0.9146, \quad n_D = 1.5243, \quad [\alpha]_D^{120} = +43.00.$$

0.195 g Subst.: 0.6218 g CO<sub>2</sub>, 0.1752 g H<sub>2</sub>O

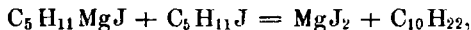
C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O. Ber. C 80.82, H 10.18.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>. » » 89.91, » 10.09.

Gef. » 86.96, » 10.07.

Die Fraction vom Sdp. 110–130° enthielt also in der Hauptsache actives Hexenylbenzol neben dem Carbinol C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH(OH).CH<sub>2</sub>.CH(CH<sub>3</sub>).C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Die Ausbeute betrug nur 8 g. Als Nebenproducte wurden erhalten: unveränderter Benzaldehyd und wahrscheinlich Diamyl, C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>, das im wesentlichen den Vorlauf darstellt und durch seine Bildung einen Theil des Amyljodids der Reaction entzieht. Bei der Grignard-schen Reaction reagiren die höheren Alkyljodide erfahrungsgemäss oft im Sinne dieser Reaction:



und bei Verwendung von Cetyljodid lassen sich, wie der Eine von uns gelegentlich fand, stets erhebliche Mengen von Dicetyl isoliren.

Um reines Hexenylbenzol zu gewinnen, haben wir die Fraction in ätherischer Lösung mit Salzsäuregas behandelt und das entstandene Chlorid mit trockenem Pyridiu im Rohre auf 125° erhitzt. Durch Ein-

giessen in verdünnte Salzsäure wurde das entstandene Hexenylbenzol abgeschieden, das nach sorgfältigem Waschen und Trocknen im Vacuum destillirt wurde. Sdp. 100—103° bei 9 mm Druck.

$$\begin{aligned} d_{40}^{15^{\circ}} &= 0.8906 \\ n_D &= 1.5277 \\ [\alpha]_D^{15^{\circ}} &= + 50.3^{\circ}, \quad [M]_D^{15^{\circ}} = + 80.56^{\circ} \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} \text{M.-R. } C_{12}H_{16} \quad 4 = 53.7 \\ \text{gef.} = 55.4. \end{array} \right\}$$

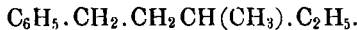
Optisch actives Hexenylbenzol ist ein farbloses, leicht flüssiges Oel von süßlichem Geruch (an Diphenylmethan erinnernd). Es addirt energisch Brom und bildet damit ein Dibromid  $C_6H_5.CHBr.CHBr.CH(CH_3).C_2H_5$ , das aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 91—92° krystallisirt. Das Dibromid ist optisch activ. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform; ebenso in Ligroin. Das Drehungsvermögen wurde in Chloroform bestimmt.

0.1120 g Sbst.: 0.1320 g AgBr.

$C_{12}H_{16}Br_2$ . Ber. Br 49.96. Gef. Br. 50.15.

Chloroform:  $c = 0.1272$ ,  $[\alpha]_D^{15^{\circ}} = + 32.1^{\circ}$ .

### Actives Metho (1<sup>3</sup>)-pentylbenzol,



Optisch actives Hexylbenzol entsteht bei der Reduction des Hexenylbenzols mit der doppelten Gewichtsmenge Natrium und Alkohol in guter Ausbeute. Es wurde mit 2-proc. Permanganatlösung auf der Schüttelmaschine behandelt und dann im Vacuum destillirt. Es siedet von 90—91° bei 9 mm Druck und bei 220° (i. D.) unter 757 mm. Es ist ein farbloses Oel von cymolartigem Geruch, das Brom nicht entfärbt und gegen Permanganat in alkoholischer Lösung beständig ist.

$$\begin{aligned} d_{40}^{14.5^{\circ}} &= 0.8644 \\ n_D &= 1.4896 \\ [\alpha]_D^{14.5^{\circ}} &= + 17.20^{\circ} \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} C_{12}H_{18} \quad 3 \quad \text{M.-R. } 54.1 \\ \text{gef. } \quad \quad \quad 54.2 \end{array} \right\}$$

In Schwefelsäure von 6 pCt. Anhydrid löst sich das Hexylbenzol bei etwa 40° vollständig auf. Beim Eingiessen in wenig Wasser scheidet sich die Sulfosäure des Hexylbenzols als ein Oel ab, das sich in viel Wasser klar löst. Diese Lösung dreht die Ebene des polarisirten Lichtes ebenfalls nach rechts. Beim Versetzen mit concentrirter Kochsalzlösung entsteht nach einiger Zeit eine voluminöse Fällung des Natriumsalzes, mit Magnesia oder Kupfersulfatlösungen entstehen dagegen keine Ausscheidungen der entsprechenden Salze. Beim Neutralisiren der heissen Lösung mit Baryumcarbonat entsteht ein leicht lösliches, in glänzenden Blättchen krystallisirendes Baryumsalz der Sulfosäure.

Hexylbenzol racemisirt sich weder beim 6-stündigen Erhitzen mit Natriumalkoholat auf dem Wasserbade, noch beim 9-stündigen Erhitzen mit alkoholischem Kali im Rohre auf 160°. Es ist daher die starke Abnahme des Drehungsvermögens beim Uebergange von Hexenyl- in Hexyl-Benzol lediglich eine Folge der Aufhebung der Doppelbindung.

	Sdp.	$d_{40}^{t^{\circ}}$	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	$n_D$	$t^{\circ}$
$C_{12}H_{16}$ Metho-(1 <sup>3</sup> )-pen- ten-(1 <sup>1</sup> )-yl-benzol	100—103° bei 9.5 mm	0.8906 [15°]	+ 50.3°	+ 80.56°	1.5277	} 15°
$C_{12}H_{18}$ Metho-(1 <sup>3</sup> )-pen- tylbenzol	90.5—91.5° bei 9.5 mm 220° bei 757 mm	0.8644 [14.5°]	+ 17.2°	+ 27.89°	1.4896	

Ueber den Einfluss, den Kernsubstituenten auf das Drehungsvermögen der Benzole ausüben, wird in der nächsten Mittheilung berichtet werden.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

### 101. A. Bistrzycki und Joseph Gyr: Ueber die Abspaltung von Kohlenoxyd aus tertiären Säuren mittels concentrirter Schwefelsäure (Darstellung von Diphenyl-*p*-tolyl-carbinol).

(Eingegangen am 5. Februar 1904.)

Gemeinsam mit C. Herbst hat der Eine von uns<sup>1)</sup> gezeigt, dass die *p*-Oxytriphenylessigsäure beim Lösen in concentrirter Schwefelsäure glatt Kohlenoxyd abspaltet und in *p*-Oxytriphenylcarbinol übergeht und zwar schon bei Zimmertemperatur, während die analoge Reaction bei einem Dibromderivat der obigen Säure erst bei etwa 50° eintritt. Die *o*- und die *m*-Kresyldiphenylessigsäure erfahren diese Abspaltung von Kohlenoxyd ebenfalls leicht<sup>2)</sup>.

Um den Geltungsbereich dieser merkwürdigen Reaction<sup>3)</sup> festzustellen, ist im unterzeichneten Laboratorium eine Anzahl von Unter-

<sup>1)</sup> Bistrzycki und Herbst, diese Berichte 34, 3073 [1901].

<sup>2)</sup> Bistrzycki und Zurbriggen, diese Berichte 36, 3558 [1903].

<sup>3)</sup> Andere, jedoch nicht analoge Kohlenoxyd-Abspaltungen sind beobachtet worden bei der Destillation von Oxalessigestern (W. Wislicenus, diese Berichte 27, 793 [1894]) und beim Uebertreiben des  $\alpha$ -Brom-Propionyl-Phenylessigesters mit Wasserdampf (Dimroth und Feuchter, diese Be-