

beobachten, dass eine bereits angebläute Jodwasserstoff-Lösung wieder entfärbt wird, da mit dem Oxyd Metall destillirt. Das Cadmium schliesst sich in diesem Verhalten den Alkalimetallen und dem Magnesium¹⁾ an.

169. W. Marckwald und R. Meth:

Ueber optisch-active Verbindungen, die kein asymmetrisches Atom enthalten.

(Vorläufige Mittheilung.)

[Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität zu Berlin:
vorgetragen in der Sitzung von W. Marckwald.]

(Eingegangen am 13. März 1906.)

Wenn die räumliche Lage der Atome im Molekül einer Verbindung derartig ist, dass keine Symmetrieebene vorhanden ist, so müssen zwei Verbindungen existiren, deren Raumformeln nicht congruente Spiegelbilder von einander sind. Solche Verbindungen werden sich, wie Pasteur zuerst erkannte, von einander durch enantiomorphe Krystallform und entgegengesetzte optische Activität unterscheiden können. Die Verbindungen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen bilden gewissermassen einen Specialfall solcher Verbindungen.

Der von Maquenne und Tanret aus den Piniten und dem Quebrachit durch Abspaltung einer Methylgruppe gewonnene *d*- und *l*-Inosit stellt den ersten und bisher einzigen Fall von optischer Activität einer Verbindung ohne asymmetrisches Atom dar. Diese Kohlenhydrate sind bekanntlich structurell als Hexaoxycyklohexane aufzufassen. Ihre Raumformel hat Bouveault²⁾ durch die räumlich zu denkenden Formeln:

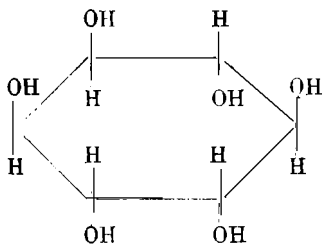


Fig. I.

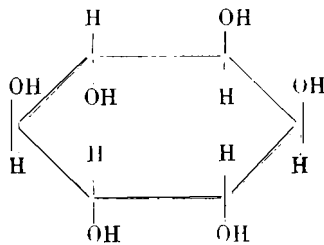


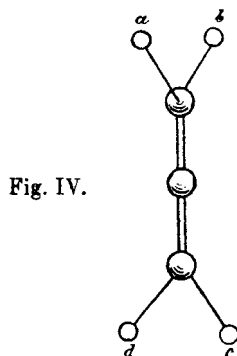
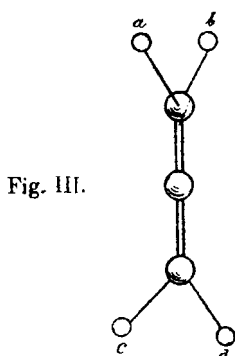
Fig. II.

¹⁾ Engler und Weissberg, Krit. Studien über die Vorgänge der Autoxydation (Vieweg 1904).

²⁾ Bull. soc. chim. [3] 11, 144 [1894].

dargestellt, weil von den neun theoretisch möglichen, raumisomeren Hexaoxycyclohexanen nur diese beiden Spiegelbildformen keine Symmetrieebene besitzen.

Es ist uns nun gelungen, eine Verbindung von asymmetrischem, molekularem Bau auf synthetischem Wege herzustellen und in die optischen Antipoden zu zerlegen, welche, wie die Inosite, kein asymmetrisches Atom enthalten. Van't Hoff hat schon in seinem klassischen Werk über die Lagerung der Atome im Raume darauf hingewiesen, dass Allenderivate von der allgemeinen Form: $\begin{matrix} a \\ b \end{matrix} > C : C : C < \begin{matrix} c \\ d \end{matrix}$, in welcher übrigens die Radicale c und d den Radicalem a und b auch gleich sein dürfen, in zwei Spiegelbildformen existiren sollten. Wenn nämlich in den Aethylenderivaten die an den doppelgebundenen Kohlenstoffatomen haftenden Radicale in einer Ebene liegen, so werden sie in den Allenderivaten in zwei aufeinander senkrecht stehende Ebenen fallen. Wir gelangen dann zu den Formelbildern:



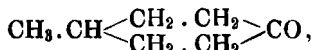
welche keine Symmetrieebene besitzen und Spiegelbilder von einander sind. Der eine von uns hat sich schon vor einem Jahrzehnt vielfach bemüht, derartige Allenderivate herzustellen, welche zur Spaltung in die optischen Antipoden ~~geeignet~~ wären. Insbesondere wurde die Synthese der Allendicarbonsäure und der Dimethylallendicarbonsäure angestrebt; aber alle Versuche, die hier im einzelnen zu besprechen sich erübrigt, blieben erfolglos. In ähnlicher Absicht haben Dimroth und Feuchter¹⁾ neuerdings versucht, eine Methylphenylallencarbonäure zu synthetisiren, ohne indessen dieses Ziel zu erreichen.

Da die Bildung der Allenverbindungen Schwierigkeiten bereitet, könnte man versuchen, die eine oder beide Aethylenbindungen des

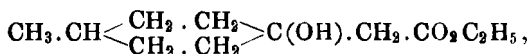
¹⁾ Diese Berichte 36, 2238 [1903].

Allens durch geeignete Polymethylenringe¹⁾ zu ersetzen. Dadurch wird offenbar an der relativen Lage der Radicale *a*, *b*, *c*, *d* in den Figuren III und IV nichts geändert und die Asymmetrie bleibt erhalten. Die Synthese einer solchen Verbindung und ihre Spaltung in die optischen Antipoden ist uns geglückt.

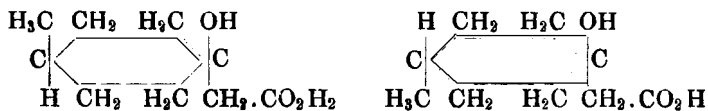
Wir gingen vom 1-Methyl-cyclohexanon-(4),



aus, das durch das schöne Reduktionsverfahren Sabatier's aus dem *p*-Kresol leicht gewonnen wird. Dieses wurde in Benzollösung mit der äquimolekularen Menge Jodessigester oder Bromessigester gemischt und dann Magnesium eingetragen²⁾. Die Reaction verläuft leicht und recht glatt unter Bildung des 1-Methyl-cyclohexanol-(4)-Essigesters-(4),



der nach dem Schütteln der Reaktionsmasse mit verdünnter Schwefelsäure und dem Abdestilliren des Benzols durch fractionirte Destillation des Rückstandes im Vacuum neben einem geringen Vor- und Nachlauf gewonnen wurde. Das Oel wurde ohne weitere Reinigung mit alkoholischem Kali verseift, um die zugehörige Säure zu gewinnen. Nach dem Abdunsten des Alkohols wurde der Rückstand mit Wasser aufgenommen und angesäuert. Dabei fiel ein Gemisch zweier krystallisirter Säuren aus; ein weiterer Antheil konnte der wässrigen Lösung durch Aether entzogen werden. Die beiden Säuren, welche zu etwa gleichen Theilen entstehen, sind raumisomer und stehen im Verhältniss der *cis-trans*-Isomerie zu einander, welche durch folgende Formeln dargestellt wird:



Da nicht feststeht, welche von diesen beiden Formeln jeder der Säuren zukommt, sollen sie als α - und β -Säure unterschieden werden. Sie lassen sich durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht trennen, in welchem die höher schmelzende α -Säure viel schwerer löslich ist.

Die α -1-Methyl-cyclohexanol-(4)-essigsäure-(4) ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem mässig, in den meisten organi-

¹⁾ Vergl. Aschan, diese Berichte 35, 3396 [1902].

²⁾ Bezüglich der Anwendung der Reformatsky-Saytzeff'schen bezw. Grignard'schen Reaction auf Ringketone vergl. Wallach, Ann. d. Chem. 314, 147 [1900] und 343, 28 [1905].

schen Lösungsmitteln leicht, in Ligroin aber sehr schwer löslich. Sie schmilzt bei 140—141°.

0.1802 g Sbst.: 0.4155 g CO₂, 0.1507 g H₂O.

C₉H₁₆O₃. Ber. C 62.8, H 9.3.

Gef. » 62.9, » 9.3.

Bei der Titration verbrauchten 0.1662 g 9.77 ccm $\frac{1}{10}$ -Baryt.

Ber. M 172. Gef. M 170.

Die β -1-Methyl-cyclohexanol-(4)-essigsäure-(4) ist in kaltem Wasser ziemlich, in heissem leicht, in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr leicht, in Ligroin schwer löslich. Sie schmolz trotz wiederholten Umkrystallisirens nicht ganz scharf bei 78—81°, enthielt also vermuthlich noch eine geringe Beimengung der α -Säure.

0.1514 g Sbst.: 0.3469 g CO₂, 0.1279 g H₂O.

C₉H₁₆O₃. Ber. C 62.8, H 9.3.

Gef. » 62.5, » 9.5.

Bei der Titration verbrauchten 0.1837 g 10.75 ccm $\frac{1}{10}$ -Baryt.

Ber. M 172. Gef. M 171.

Die beiden, im Vorstehenden beschriebenen Säuren spalten, wie alle β -Oxysäuren, beim Kochen mit 30-procentiger Schwefelsäure Wasser ab und gehen in ein und dieselbe 1-Methyl-cyclohexy-liden-(4)-essigsäure, CH₃.CH< $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{matrix}$ >C:CH.CO₂H, über. Neben dieser Verbindung entsteht in geringerer Menge eine zweite Substanz, deren Constitution noch nicht genügend aufgeklärt ist. Beide Verbindungen gehen mit den Wasserdämpfen über. Die ungesättigte Säure erstarrte bei längerem Stehen und war nach dem Abpressen fast völlig rein. Da sie in nahezu allen Lösungsmitteln äusserst leicht, in Wasser sehr schwer löslich ist, wurde sie durch Umwandlung in das schwer lösliche Baryumsalz gereinigt. Aus diesem abgeschieden, schmilzt sie scharf bei 40.5—41°.

0.1672 g Sbst.: 0.4275 g CO₂, 0.1378 g H₂O.

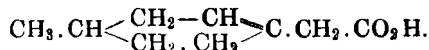
C₉H₁₄O₂. Ber. C 70.1, H 9.1.

Gef. » 69.7, » 9.2.

Bei der Titration verbrauchten 0.1880 g 12.2 ccm $\frac{1}{10}$ -Baryt.

Ber. M 154. Gef. M 154.

Die Constitution der Säure ergibt sich aus folgenden Beobachtungen: Sie reducirt im Gegensatz zu den Oxysäuren Permanganat in alkalischer Lösung in der Kälte, ist also ungesättigt. Für die Lage der Doppelbindung kommen überhaupt nur zwei Möglichkeiten in Betracht, nämlich neben der oben angenommenen die durch die folgende Formel der 1-Methylcyclohexen-(3)-essigsäure-(4) gekennzeichnete:



Letztere Formel ist schon durch die Bildungsweise der Verbindung sehr unwahrscheinlich, weil β, γ -ungesättigte Säuren beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure sich in Lactone umwandeln. In der That scheint das oben erwähnte Nebenproduct der Reaction ein solches Lacton zu sein. Für die Hexylidenformel spricht ferner die Spaltung der Säure durch Alkali. Beim Erhitzen der Säure mit Kaliumhydroxyd und etwas Wasser ging mit den Wasserdämpfen 4-Methyl-hexanon in reichlicher Menge über, während sich zugleich essigsaures Kalium bildete. Diese Spaltung erfolgt sehr glatt.

d- und *l*-1-Methyl-cyclohexyliden-(4)-essigsäure.

Die Spaltung der Säure in ihre optisch-activen Componenten gelang durch Bildung der Cinchoninsalze. Da sich überraschender Weise zeigte, dass ein beständiges Cinchoninsalz nur beim Zusammenbringen von 2 Mol. der Säure mit 1 Mol. der Base gebildet wird, so brachten wir 3 Gewichtstheile der Säure mit 2 Gewichtstheilen Cinchonin, also etwas mehr als 1 Mol. Cinchonin auf 4 Mol. Säure, in alkoholischer Lösung zusammen. Nach dem Abdunsten des Alkohols hinterblieb ein Syrup, der erst nach längerem Stehen im Exsiccator krystallisirte. Die Krystalle sind in fast allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht, in Ligroin und Wasser sehr wenig löslich. Sie wurden mit Ligroin angerieben, abgesogen und nachgewaschen. Sie schmolzen unscharf bei 56–63°. Ihre Zusammensetzung wurde so ermittelt, dass das Salz mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die abgeschiedene Methylhexylidenessigsäure nach dem Auswaschen und Trocknen gewogen wurde.

3.1 g Salz gaben 1.6 g Säure.

$C_{19}H_{21}N_2O_2 \cdot 2C_9H_{14}O_2$. Ber. 51.0. Gef. 51.6.

Die abgeschiedene Säure war optisch-activ. Der Drehungswinkel in Benzollösung betrug: $\alpha_D = +1^\circ 0'$ ($l = 2$, $c = 5.4$), demnach

$$[\alpha]_D = +9.3^\circ.$$

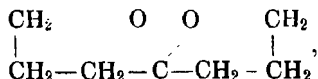
Die Ligroinlösung, mit welcher das Cinchoninsalz gewaschen war, musste das Salz der *l*-Säure und die überschüssige, freie Säure enthalten. Da die abgeschiedene *d*-Säure fast genau der Hälfte der angewandten Säuremenge entsprach, so musste die in Lösung gebliebene Säure ungefähr in gleichem Maasse in entgegengesetztem Sinne die Polarisationsebene ablenken. Um dies zu prüfen, wurde die Lösung zur Entfernung des Cinchonins mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt und abgedunstet. Die so gewonnene *l*-Säure zeigte in Benzollösung: $\alpha_D = -1^\circ 7'$ ($l = 2$, $c = 5.4$); demnach:

$$[\alpha]_D = -10.4^\circ.$$

Die beiden activen Säuren schmolzen etwas weniger scharf, aber nicht deutlich verschieden von der inactiven. Es scheint hier also einer jener seltenen Fälle vorzuliegen, in welchen die beiden activen Säuren Mischkrystalle von unverändertem Schmelzpunkt bilden.

Ob die Trennung der activen Säuren bereits vollständig geglückt ist, wird die weitere Untersuchung ergeben. Mit der Mittheilung ihrer Ergebnisse werden wir eine ausführlichere Beschreibung der im Vorstehenden skizzirten Experimentaluntersuchung verbinden.

Wir haben bereits Versuche begonnen, auch andere Substanzen von asymmetrischer Constitution in den optisch-activen Formen zu gewinnen. Eine solche Verbindung von ganz andersartiger Constitution ist das Oxeton:



in welchem die beiden Ringebenen senkrecht aufeinander stehen. Wir wollen daher versuchen, die Oxetoncarbonsäure, die noch ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, in die optisch-activen Säuren zu zerlegen und durch Kohlensäureabspaltung aus diesen die activen Oxetone zu gewinnen.

Unsere Untersuchungen waren bereits in Angriff genommen, als die Veröffentlichungen Erlenmeyer jun.'s über seine vermeintliche Spaltung der Zimmtsäure¹⁾ publicirt wurden. Da diese geeignet erschienen, die theoretischen Grundlagen unserer obigen Betrachtungen umzustossen, so haben wir uns veranlasst gesehen, einige orientirende Versuche über die Salze aus Brucin und synthetischer Zimmtsäure einerseits, Storax-Zimmtsäure andererseits anzustellen. Erlenmeyer giebt an, dass aus der synthetischen Zimmtsäure und Brucin in alkoholischer Lösung je nach Umständen ein »halbracemisches« Salz vom Schmp. 113° oder zwei raumisomere Salze vom Schmp. 135° und 107° entstünden, aus Storax-Zimmtsäure aber stets das Salz vom Schmp. 135° erhalten würde. Die specifische Drehung des bei 135° schmelzenden Salzes solle in 1-procentiger Lösung 0° betragen, die des halbracemischen Salzes — 12.5°, die des bei 107° schmelzenden Salzes — 10.84°. Letztere Angabe ist nicht recht verständlich, da beim Vermischen der Lösung des ersten und dritten Salzes die Lösung des zweiten Salzes entstehen müsste.

Als wir nun das Brucinsalz der Storax-Zimmtsäure aus alkoholischer Lösung darstellten, erhielten wir nicht ein Salz vom Schmp. 135°, sondern das gut krystallisirte Salz schmolz unscharf bei 107—113° unter Blasenwerfen. Dieses Salz enthält offenbar Krystallalkohol. Nach dem Trocknen bei 90—100° hatte es 8.5 pCt. seines

¹⁾ Diese Berichte 38, 3499 [1905]; 39, 285 [1906].

Gewichtes verloren — auf ein Molekül Alkohol würde sich ein Gewichtsverlust von 7.8 pCt. berechnen — und schmolz nun noch unschärfer bei etwa der gleichen Temperatur, ohne aufzuschäumen. Ein Salz vom Schmp. 135° vermochten wir weder beim Umkrystallisiren unseres Salzes, noch bei mehrfacher Wiederholung des Versuches zu erhalten. Das Ergebniss war vielmehr stets das nämliche.

Wir haben uns daher der Untersuchung des Drehungsvermögens der Brucinsalze zugewandt. Eine 1-procentige Lösung des Salzes aus der Storax-Zimmtsäure sollte nach Erlenmeyer inactiv sein. Wir haben drei verschiedene Lösungen dieses Salzes untersucht. Erstens wurde das direct auskrystallisirte, also alkoholhaltige Salz, zweitens das getrocknete Salz, drittens eine Lösung untersucht, welche durch directe Vereinigung von 0.273 g Storax-Zimmtsäure mit 0.858 g krystallwasserhaltigen Brucins (entsprechend 0.727 g Brucin) in alkoholischer Lösung und Auffüllen auf 100 ccm hergestellt war. Die Ergebnisse sind die folgenden:

	α_D	$[\alpha]_D$
Lösung I	- 0.33°	- 16.5°
» II	- 0.36°	- 18°
» III	- 0.39°	- 19.5°

Das Drehungsvermögen der Lösung des alkoholhaltigen Salzes musste um ca. 10 pCt. niedriger ausfallen, als dasjenige der beiden anderen. Man sieht also, dass diese Bestimmungen unter sich genügend übereinstimmen, aber keineswegs mit den Beobachtungen Erlenmeyer's; vielmehr geht das Drehungsvermögen dieses Salzes noch erheblich über dasjenige hinaus, welches Erlenmeyer an seinem »halbracemischen« Salz beobachtet hatte.

Nun wurden zum Vergleich 0.273 g synthetischer Zimmtsäure mit 0.858 g krystallwasserhaltigem Brucin in Alkohol auf 100 ccm gelöst. Diese Lösung hätte nach Erlenmeyer die spezifische Drehung - 12.5° zeigen sollen. Wir fanden $\alpha_D = - 0.39^\circ$ ($l = 2$), $[\alpha]_D = - 19.5^\circ$, also völlig übereinstimmend mit der gleich bereiteten Lösung aus Storax-Zimmtsäure.

Nach diesen Resultaten glaubten wir, von einer Fortsetzung der Untersuchung Abstand nehmen zu dürfen, da es sich für uns nur um die Frage handelte, ob die Erlenmeyer'schen Beobachtungen dazu nöthigen, an der bisher allgemein angenommenen, symmetrischen Structur der Aethylenderivate zu zweifeln. Dazu sehen wir vorläufig keinen Anlass.