

580. W. Marckwald und D. M. Paul: Ueber die Umwandlung von Racemkörpern in die optisch-activen Verbindungen.

[Aus dem physik.-chem. Institut der Universität zu Berlin.]

(Eingegangen am 23. October 1906.)

In einer vorläufigen Mittheilung¹⁾ über den in der Ueberschrift genannten Gegenstand hatten wir gezeigt, dass es theoretisch möglich ist, aus einer racemischen Säure durch Erhitzen mit einer optisch-activen Base auf genügend hohe Temperatur ein Salzgemisch zu gewinnen, in welchem Rechts- und Links-Säure in ungleichem Mengenverhältnisse enthalten sind, sodass bei der Abscheidung der gesammten Säure eine optisch-active Verbindung resultirt. Am Beispiel der *r*-Mandelsäure zeigten wir, dass sie bei 10-stündigem Erhitzen mit der äquivalenten Menge Brucin auf 150—160° eine Umwandlung in dem angedeuteten Sinne erfährt; denn die Säure zeigte nach dem Erhitzen eine geringe Rechtsdrehung ($[\alpha]_D = + 0.6^\circ$), und es gelang, von ihr eine kleine Menge reiner *d*-Mandelsäure abzutrennen.

Am Schlusse unserer vorläufigen Mittheilung hatten wir darauf hingewiesen, dass unsere theoretische Deutung der Erscheinung erfordere, dass auch durch Erhitzen von *l*-mandelsaurem Brucin bis zum Eintritt des Gleichgewichtes ein Salz gewonnen werden müsste, dessen Säure eine geringe Rechtsdrehung zeige. Das ist in der That der Fall. In zwei Versuchen wurde *l*-Mandelsäure aus Amygdalin mit der äquivalenten Menge Brucin 20 Stunden lang auf 150—160° erhitzt. Die aus der Schmelze zurückgewonnene Säure erwies sich in beiden Fällen als rechtsdrehend, und zwar ergab sich die spezifische Drehung zu + 0.45° bezw. + 0.6°.

Dass das Gleichgewicht zwischen *d*- und *l*-Säure von der Natur der optisch-activen Base, wie es die Theorie voraussehen lässt, wesentlich abhängig ist, zeigte sich, als *r*-Mandelsäure mit Strychnin, Nicotin und Cinchonin unter den gleichen Bedingungen, wie früher mit Brucin — also jedes Mal 10 Stunden auf 150—160° —, erhitzt wurde. Die zurückgewonnene Säure zeigte:

aus dem Strychninsalz $[\alpha]_D = + 2.05^\circ$,

» » Nicotinsalz $[\alpha]_D = + 0.4^\circ$,

während die Säure aus dem Cinchoninsalz sich als inactiv erwies.

Zur Vervollständigung des Beobachtungsmaterials wurden auch einige Homologe der Mandelsäure in den Kreis der Untersuchung gezogen: Racemische *p*-Methoxymandelsäure, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, zeigte nach 10-stündigem Erhitzen mit Brucin und Strychnin $[\alpha]_D = + 1.2^\circ$ bezw. + 1.5°.

¹⁾ Diese Berichte 38, 810 [1905].

β -Phenylmilchsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$, ist sehr zersetzlich. Daher konnte das Brucinsalz nur 5 Stunden auf $150-160^\circ$ erhitzt werden, um allzu grosse Verluste zu vermeiden. Die zurückgewonnene Säure zeigte $[\alpha]_D = -0.16^\circ$.

Wir hatten schon in der vorläufigen Mittheilung aus einander gesetzt, dass wir für unsere Versuche α -Oxysäuren in's Auge gefasst hätten, weil bei diesen erfahrungsgemäss der Platzwechsel der Radicale am α -Kohlenstoffatom leicht erfolgt. Die analoge Umwandlung anderer racemischer Säuren durch Erhitzen mit Alkaloïden scheint nur sehr schwer einzutreten. So blieben Methyl-äthyl-essigsäure, $C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$, bei 20-stündigem Erhitzen mit Brucin auf $180-185^\circ$ und Methyl-benzyl-essigsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$, bei 14-stündigem Erhitzen mit Strychnin auf circa 200° völlig inactiv. Auch α -Methoxyphenyl-essigsäure (Methyläther-mandelsäure), $C_6H_5 \cdot CH(OCH_3) \cdot CO_2H$, zeigte nach 10-stündigem Erhitzen mit Brucin auf $150-160^\circ$ noch keine Spur von Activität, wohl aber erwies sie sich nach 18-stündigem Erhitzen mit Strychnin auf die gleiche Temperatur als schwach rechtsdrehend. Die specifische Drehung betrug $+0.32^\circ$.

581. P. Jannasch: Ueber die Trennung von Chlor und Brom in saurer Lösung durch Wasserstoffsperoxyd.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. October 1906.)

In einer vorläufigen Mittheilung dieses Jahrganges der Berichte, S. 196, machte ich auf die bequeme, quantitative Isolirung des Jods aus seinen Jodiden neben Bromiden und Chloriden durch Erhitzen ihrer essigsäuren Lösung mit Wasserstoffsperoxyd aufmerksam und sprach gleichzeitig, gestützt auf eine Reihe von Versuchen, die Möglichkeit einer Scheidung des Broms von Chlor auf gleicher Grundlage in freie Schwefelsäure enthaltender Lösung aus. Die Fortsetzung dieser Arbeit ergab sehr bald, dass eine quantitative Trennung von Brom und Chlor durch Wasserstoffsperoxyd in erster Linie von der Concentration der vorhandenen Schwefelsäure abhängig sei. Waren hier die Lösungen zu verdünnt, so vermochte selbst ein ungewöhnlicher Ueberschuss an Wasserstoffsperoxyd, das Brom in der Kochhitze nur sehr unvollständig zu isoliren, und bei einer allzugrossen Verdünnung blieb die Reaction so gut wie ganz aus. Einen wesentlichen Unterschied zeigten aber die mit viel Schwefelsäure versetzten Lösungen, bei denen Wasserstoffsperoxyd das Brom schon in der Kälte in reichlicher Menge befreite.