

663. Franz Henle und Hermann Haakh: Zur Frage der totalen asymmetrischen Synthese.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Straßburg.]

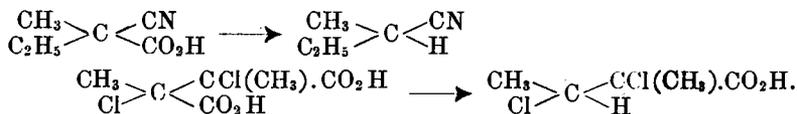
(Eingegangen am 26. November 1908.)

Bei den bisherigen Bemühungen, eine totale asymmetrische Synthese durch zirkularpolarisiertes Licht zu bewirken¹⁾, wurden unseres Wissens zwei beachtenswerte Punkte nicht berücksichtigt.

Vor allem dürfte es unbedingt nötig sein, nur solche Reaktionen auszuwählen, welche überhaupt erst durch das Licht ausgelöst werden. Daß z. B. die Reduktion von Benzoylameisensäure im zirkularpolarisierten Licht zu aktiver Mandelsäure²⁾ führen sollte, ist nicht zu erwarten, nachdem das Licht überhaupt keinen nachweisbaren Einfluß auf die Reaktion ausübt. Geeigneter erschien uns die Abspaltung von Kohlensäure aus gewissen Carbonsäuren, die nach Seekamp³⁾ bei Gegenwart von Uransalzen durch Sonnenlicht bewirkt wird. Wir stellten zunächst fest, daß auch substituierte Bernsteinsäuren, Malonsäuren und Cyanessigsäuren unter solchen Bedingungen schon bei gewöhnlicher Temperatur Kohlensäure abspalten, während im Dunklen jegliche Gasentwicklung ausbleibt.

Vielleicht nicht unerläßlich, aber zweckmäßig erschien es uns, schon als Ausgangsmaterial Substanzen mit asymmetrischem Kohlenstoffatom zu nehmen, Körper, welche der erhofften selektiven Wirkung des zirkularpolarisierten Lichtes *d*- und *l*-Modifikation im inaktiven Gemisch darboten.

Zu unseren Versuchen diente uns daher der Übergang von Methyl-äthyl-cyan-essigsäure in Methyl-äthyl-acetonitril und von *s*-Dichlor-dimethyl-bernsteinsäure⁴⁾ in Dichlor-dimethyl-propionsäure:



Was Marckwald⁵⁾ bei seiner partiellen asymmetrischen Synthese durch Salzbildung mit aktivem Brucin und nachfolgender Kohlen-

¹⁾ Vergl. Meyer, Schles. Ges. f. Vaterl. Kultur, 10. 12. 1903; Chemiker-Ztg. 1904, 41.

²⁾ Meyer, a. a. O.; Boyd, Dissert. Heidelberg 1896.

³⁾ Ann. d. Chem. 122, 113 [1862].

⁴⁾ Dargestellt durch Addition von Chlor an Dimethylmaleinsäure-anhydrid nach Michael, Journ. f. prakt. Chem. [2] 46, 304 [1892]. Vergl. Thiele, Ann. d. Chem. 306, 242 [1899].

⁵⁾ Diese Berichte 37, 349 [1904].

säure-Abspaltung erreichte, sollte hier in einer Operation durch Licht von bestimmtem Drehsinn bewirkt werden.

Die Versuchsanordnung war der von Meyer¹⁾ angewandten äußerlich analog. Das Licht einer gewöhnlichen Bogenlampe wurde für eine Reihe von Versuchen mittels Nicol und Viertelwellen-Glimmerplatte zirkularpolarisiert, für eine andere Reihe elektromagnetisch gedreht.

In keinem Fall konnten wir einwandfrei optische Aktivität der Reaktionsprodukte nachweisen. Die beobachteten Drehungen überschritten die Versuchsfehlergrenze nicht.

Ursachen für das Fehlschlagen unserer Versuche, die wir aus äußeren Gründen abbrechen mußten, sehen wir in erster Linie in unserer primitiven Anordnung, in der relativ geringen Leistungsfähigkeit unserer Apparate und in den allzukleinen Reaktionsgeschwindigkeiten. Das wochenlange, oft unterbrochene Exponieren bringt außerdem die Gefahr der Racemisierung mit sich. — Die wäßrige Lösung von 5.5 % Methyläthylcyanessigsäure und 2% Natriumuranat gab in 15 cm Entfernung von unserer Bogenlampe, bei 20° aus 17 ccm pro Stunde 1 ccm freie Kohlensäure ab, im Sonnenlicht natürlich weit mehr²⁾).

Der zweite Gesichtspunkt, den wir hervorheben möchten, ist folgender: Zum Zweck asymmetrischer chemischer Lichtwirkung im Magnetfeld dürfte es unseres Erachtens überflüssig sein, das Licht vor der elektromagnetischen Einwirkung linear zu polarisieren, denn alle Schwingungsebenen werden durch den Elektromagneten im gleichen Sinn und Betrag gedreht. Daraus folgt, daß ein natürlicher Lichtstrahl mit unendlich vielen Schwingungsebenen durch den Elektromagneten förmlich »gedrillt« werden muß. Freilich besitzt man einstweilen kein Mittel zum optischen Nachweis derartig »gedrillten« Lichtes, da eine Drehung eben nur an einer einzelnen Ebene festzustellen wäre, hier aber die Anfangs- und Endlagen je zweier Ebenen sich immer wieder überdecken. Doch dürfte das Wesentliche für eine asymmetrische chemische Lichtwirkung im einsinnig schraubenförmigen Fortschreiten der Ätherschwingungen liegen, gleichgültig ob dieses im Bild eines Schraubengewindes oder vieler ineinander gestellter Schraubengewinde erscheint. Warum sollte man also hierzu eine einzige Schwingungsebene durch Linearpolarisation herausgreifen?

¹⁾ Chemiker-Ztg. 1904, 41.

²⁾ Die günstigsten Bedingungen für die Kohlensäure-Abspaltung ermittelten wir in U-Röhren, deren einer Schenkel capillar ausgezogen war und nach dem Einfüllen zugeschmolzen wurde. — Während der Hauptversuche wurde die Kohlensäure durch einen Wasserstoffstrom in Barytwasser geführt.

Durch das Wegfallen der Linearpolarisation wird die Apparatur einfacher und lichtstärker.

Pasteur¹⁾ zeigte die Möglichkeit, das primäre Auftreten optisch-aktiver Körper in der Pflanze auf asymmetrische Lichtwirkung resp. auf den Erdmagnetismus zurückzuführen. Byk²⁾ tat dies näher dar und suchte dabei nachzuweisen, daß sich in der Natur genügend polarisiertes Licht vorfindet, das durch den Erdmagnetismus gedreht wird. Nach unserer Auffassung aber unterliegt schon das vorherrschende gewöhnliche Licht dem drehenden, hier richtiger »drillenden« Einfluß des Erdmagnetismus. Auch den Einwand, daß auf der nördlichen und der südlichen Hemisphäre die optischen Antipoden entstehen sollten, glauben wir einfacher als Byk entkräften zu können durch den Hinweis, daß der Drehsinn des Lichtes einzig durch die dem Magnetismus konformen Ampèreschen Ströme bestimmt wird und von der Einfallrichtung des Strahles unabhängig ist, somit überall und immer gleich ist.

Wir glauben diese Ansicht um so eher aussprechen zu dürfen, als durch die erfolgreichen Untersuchungen von Ostromisslensky³⁾, sowie von Rosenthal⁴⁾ die Frage nach der Entstehung der ursprünglichen chemischen Asymmetrie neuerdings wieder an Interesse gewonnen hat.

Methyl-äthyl-cyan-essigester,

bisher noch nicht beschrieben, wurde durch Methylieren des Äthylcyanessigesters⁵⁾ in der üblichen Weise dargestellt. Ausbeute 72 % der Theorie. Sdp. 198°.

0.1335 g Sbst.: 0.3031 g CO₂, 0.1000 g H₂O. — 0.2029 g Sbst.: 16 ccm N (17.3°, 751 mm).

C₈H₁₃O₂N. Ber. C 61.87, H 8.44, N 9.05.
Gef. » 61.92, » 8.38, » 9.02.

Methyl-äthyl-cyan-essigsäure.

Man läßt den Ester mit dem vierfachen Gewicht 25-prozentigem methylalkoholischem Kali mehrere Stunden stehen, verdünnt mit Wasser, entfernt durch Ausäthern etwas unveränderten Ester und einen Teil des Alkohols, säuert mit Salzsäure an und nimmt die Methyläthylcyanessigsäure mit Äther auf. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Einengen im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur bleibt ein

¹⁾ Revue Scientifique [3] 7, 2 [1884]. ²⁾ Diese Berichte 37, 4696 [1904].

³⁾ Diese Berichte 41, 3035, 3046 [1908].

⁴⁾ Sitzungsber. d. Kgl. Preuß. Akad. d. Wissensch. 1908, 20.

⁵⁾ Amer. Chem. Journ. 22, 169 [1899].

farbloses Öl zurück, das erst nach monatelangem Stehen im Exsiccator krystallinisch erstarrt. Schmp. 39°. Zur Analyse brachten wir statt der äußerst hygroskopischen und empfindlichen Säure das in kaltem Wasser schwerlösliche Silbersalz, welches aus der mit Ammoniak beinahe neutralisierten Lösung durch Silbernitrat in der Kälte gefällt und mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen wird. Erwärmt, färbt es sich schwarz. Bei 148° Zersetzung unter Aufschäumen.

0.2231 g Sbst.: 0.1024 g Ag. — 0.2320 g Sbst.: 12.58 ccm N (22.3°, 755 mm).

$C_6H_8O_2NAg$. Ber. N 6.00, Ag 46.12.

Gef. » 6.09, » 45.90.

664. Gustav Heller: Zur Abwehr.

(Kritische Bemerkungen zur Abhandlung von J. Ostromisslensky: Über die Einwirkung von Dichlor-essigsäure auf Anilin und seine Homologen).

[Mitteil. aus dem Labor. f. Angewandte Chemie von E. Beckmann, Leipzig.]

(Eingegangen am 10. November 1908.)

Hr. Ostromisslensky hat vor einiger Zeit¹⁾ meine Untersuchung²⁾ über die Einwirkung von Dichloressigsäure auf aromatische Basen zum Gegenstand eigener, unter veränderten Bedingungen angestellter Experimentaluntersuchungen gemacht und kam zu dem Schlusse, daß meine Erklärung der in Betracht kommenden Reaktionen nicht richtig sei. Seine Anschauung läuft darauf hinaus, daß die primären Reaktionsprodukte zwischen Dichloressigsäure und den Basen sich in der Weise umformen, daß sich entweder halbseitig umgelagerte Substanzen oder *p*- beziehungsweise *o*-Amidomethanbasen bilden, von denen die letzteren dann einer weiteren Kondensation unter Bildung von Oxindol- und Isatinderivaten anheimfallen. Ich hatte schon Gelegenheit darauf hinzuweisen³⁾, daß Hrn. Ostromisslenskys Versuche für den von mir behandelten Gegenstand bedeutungslos sind, da sie bei Gegenwart von Salzsäure verlaufen, wobei der von ihm bevorzugte Reaktionsverlauf infolge zahlreicher Analogien keine auffällige Erscheinung ist. In zwei neueren Abhandlungen⁴⁾ kommt Hr. Ostromisslensky auf das Thema zurück, wählt wieder die gleichen Versuchsbedingungen, kommt zu den entsprechenden Resultaten und behauptet, es sei jetzt in allen

1) Diese Berichte **40**, 4972 [1907].

2) Ann. d. Chem. **332**, 247.

3) Ann. d. Chem. **358**, 372.

4) Diese Berichte **41**, 3019, 3029 [1908].