

Versuche über Bildung von Äthylalkohol aus Acetaldehyd habe ich bereits eingeleitet. Das Vorkommen eines so reaktionsfähigen Stoffes bei der alkoholischen Gärung und folglich auch bei Sauerstoffatmung der Pflanzen scheint aber auf jeden Fall von Wichtigkeit zu sein. Nach den interessanten Untersuchungen von A. Bach<sup>1)</sup> ist Acetaldehyd ein Koferment der Reduktasen; andererseits liefert die Autoxydation des Acetaldehyds ein Koferment für die pflanzlichen Peroxydasen.

**163. L. Tschugaeff und W. Fomin:  
Über isomere Thujylalkohole und Thujene.**

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Kaiserl. Universität St. Petersburg.]

(Eingegangen am 13. April 1912.)

Vor mehreren Jahren hat der eine von uns die Vermutung ausgesprochen<sup>2)</sup>, daß im gewöhnlichen, durch Reduktion des (käuflichen) Thujons erhältlichen Thujylalkohol keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemisch von wenigstens zwei stereoisomeren Spielarten vorliege. Dieser Schluß wurde aus dem Verhalten des Thujylxanthogenates,  $C_{10}H_{17}.O.CS.S.CH_3$ , gezogen, von welchem sich ein Teil als außerordentlich leicht zersetzlich, ein anderer dagegen als verhältnismäßig stabil erwies. Vom ersteren leiten sich linksdrehende ( $\alpha$ ), vom zweiten dagegen rechtsdrehende ( $\beta$ ) Thujene ab. Diesen Beobachtungen, welche später von Kondakow<sup>3)</sup> und Skworzow bestätigt und durch einige neuere Angaben ergänzt worden sind, konnten wir neuerdings die Feststellung der Tatsache hinzufügen, daß die  $\alpha$ - und die  $\beta$ -Modifikationen des Thujens, die wir für strukturoisomer halten, bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz zu bicyclischen Thujanen<sup>4)</sup> führen, welche, nach ihren Eigenschaften zu urteilen, wohl als strukturidentisch angesehen werden können.

Bei weiterer Verfolgung der betreffenden Untersuchung haben wir durch fraktionierte Zersetzung des Roh-Thujylxanthogenates eine

<sup>1)</sup> A. Bach, Bio. Z. **31**, 443 [1911]; **33**, 282 [1911]; **38**, 154 [1912].

<sup>2)</sup> L. Tschugaeff, B. **33**, 3120 [1900]; **34**, 2279 ff. [1901]; **37**, 1481 [1904]; ferner: Untersuchungen in der Terpen- und Campherreihe, Moskau 1903.

<sup>3)</sup> Seit 1902. Vergl. Ch. Z. **1902**, 720; J. pr. [2] **67**, 573 [1903]; **69**, 176 [1904]; **Ж.** **42**, 497 [1910].

<sup>4)</sup> L. Tschugaeff und W. Fomin, C. r. **151**, 1058 [1910].

Reihe Thujen-Präparate erhalten<sup>1)</sup> können, deren physikalische Eigenschaften eine mit der steigenden Zersetzungstemperatur parallel verlaufende stufenweise Abänderung erkennen ließen.

Von einer großen Anzahl diesbezüglicher Versuche seien hier nur einige beispielsweise tabellarisch zusammengestellt (Tabelle I).

Tabelle I.

Nr.	Temperatur der Zersetzung	$d_4^{20}$	$[\alpha]_C$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_E$	$[\alpha]_F$	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C} = K$
1	138°	0.8285	- 13.37°	- 19.70°	- 29.63°	- 42.44°	3.17
2	150°	—	+ 32.25°	+ 34.99°	+ 42.24°	+ 48.86°	1.51
3	175°	0.8240	+ 104.79°	+ 136.76°	+ 180.95°	+ 225.54°	2.15
4	175–230° <sup>2)</sup>	—	+ 114.9°	+ 147.8°	+ 195.8°	+ 243.5°	2.12

Aus dieser Zusammenstellung geht zunächst hervor, daß man durch fraktionierte Zersetzung das Drehungsvermögen der extremen Parteien in hohem Maße steigern kann, indem aus den am leichtesten zersetzbaren Anteilen des Xanthogenates vorzugsweise linksdrehendes Thujen und aus den besonders stabilen Anteilen stark rechtsdrehende Thujene entstehen<sup>3)</sup>.

Als wir auf diesen Fall die von dem einen von uns<sup>4)</sup> vorgeschlagene optische Untersuchungsmethode anwandten, indem wir unter willkürlicher Voraussetzung, daß die Thujen-Fractionen von maximaler Links- bzw. Rechts-Drehung (1 und 4) einheitliche Substanzen seien, deren Gehalt in den mittleren Fractionen berechneten, erhielten wir stark voneinander abweichende Resultate, je nachdem Drehungsgrößen von einer bestimmten Wellenlänge<sup>5)</sup> oder die entsprechenden Dispersionskoeffizienten<sup>6)</sup> zur Rechnung benutzt wurden.

Diese Ergebnisse führen uns zum Schlusse, daß die fraglichen Thujen-Gemische jedenfalls aus mehr als zwei optisch verschiedenen Bestandteilen zusammengesetzt sein müssen.

<sup>1)</sup> Über diese Versuche ist von dem einen von uns (im Mai 1911) in der Sitzung der Russ. Physik.-chemischen Gesellschaft berichtet worden.

<sup>2)</sup> Wegen der sehr kleinen Menge der Fraktion 4 konnte nur der Drehungswinkel, nicht aber das spezifische Gewicht bestimmt werden. Zur Berechnung der Werte von  $[\alpha]$  wurde deshalb  $d = 0.824$  angenommen, was wohl von der Wirklichkeit nicht allzu stark abweicht.

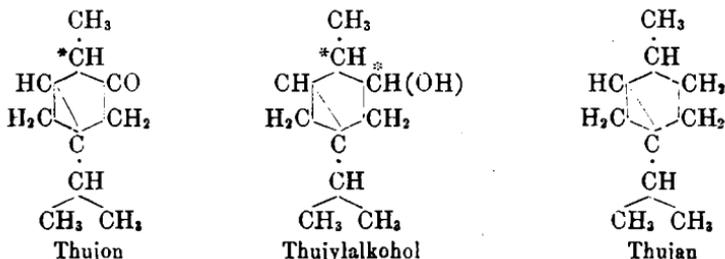
<sup>3)</sup> Unlängst (*ZK.* 42, 497) hat I. Kondakow ein Thujenpräparat beschrieben, das  $[\alpha]_D = +109.1^\circ$  zeigte. Es wurde durch fraktionierte Oxydation eines mit Hilfe der Xanthogenreaktion erhaltenen Rohthujens als Rückstand erhalten.

<sup>4)</sup> Ph. Ch. 76, 469 [1911].

<sup>5)</sup> a. a. O., S. 481, Formel 3.

<sup>6)</sup> a. a. O., S. 481, Formel 2.

Die Möglichkeit der Bildung einer größeren Anzahl isomerer Thujene ergibt sich nun unmittelbar aus stereochemischen Betrachtungen, wenn man sich die Leichtigkeit vergegenwärtigt, mit welcher sich die durch O. Wallachs schöne Untersuchungen erwiesene gegenseitige Inversion der beiden stereoisomeren ( $\alpha$  und  $\beta$ ) Thujone vollzieht, die bekanntlich auf verschiedener Orientierung von  $\text{CH}_3$  und H um das mit \* bezeichnete C-Atom des Thujons beruht, und dann



andererseits auch die Bildung eines neuen asymmetrischen Kohlenstoffatoms beim Übergang vom Thujon zum Thujylalkohol erwägt. Es liegt hier ein System mit 2 asymmetrischen Kohlenstoffatomen vor, das zur Bildung von 4 stereoisomeren Thujylalkoholen führen kann (unter Voraussetzung, daß die stereochemische Konfiguration der übrigen Teile des Thujonmoleküls unverändert bleibt). Von diesen letzteren lassen sich aber zwei strukturisomere Thujene ableiten, welche ihrerseits in je zwei stereoisomeren Formen auftreten können.

Um die Verhältnisse zwischen den isomeren Thujenen und den entsprechenden Alkoholen klarzulegen, lag es nahe, die Spaltung des Roh-Thujylalkohols in seine mutmaßlichen Bestandteile auszuführen.

Zu diesem Zwecke haben wir uns der Phthalsäureester-Methode bedient, welche in letzter Zeit namentlich von Pickard und Kenyon<sup>1)</sup> zur Spaltung racemischer Gemische angewandt worden ist und hierbei ausgezeichnete Dienste leistete.

Es muß hier erwähnt werden, daß in einer soeben erschienenen interessanten Arbeit Paolinis<sup>2)</sup>, die uns leider im Original nicht zugänglich war, eine teilweise Lösung dieser Aufgabe enthalten ist. Der italienische Forscher isolierte einen stark drehenden Bestandteil ( $[\alpha]_D = +114.67^\circ$ ) des Roh-Thujylalkohols, indem er den entsprechenden sauren Phthalsäureester wiederholter Krystallisation unterwarf. Dieses Verfahren ist aber zu zeitraubend und gibt nur kleine Ausbeuten. Man erhält bei weitem günstigere Resultate, wenn man den sauren Phthalsäureester (zu dessen Darstellung wir auf eine Toluollösung des Kaliumtertiäramylates Roh-Thujylalkohol und dann

<sup>1)</sup> Soc. 99, 45 [1911].

<sup>2)</sup> C. 1911, II, 690.

Phthalsäureanhydrid einwirken ließen) zunächst an Cinchonin bindet, das erhaltene Salz 3—4-mal aus Alkohol umkrystallisiert und schließlich durch Hydrolyse mit Kalilauge und Abtreiben mit Wasserdampf den reinen Alkohol isoliert. Wir erhielten auf diese Weise ein Präparat, das ein um ca. 2° höheres Drehungsvermögen besaß als der Alkohol von Paolini:

$d_4^{20}$	$[\alpha]_C$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_E$	$[\alpha]_F$	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C} = K$
0.9187°	+ 92.74°	+ 116.93°	+ 148.70°	+ 178.75°	1.93

Die Mutterlaugen, die nach der Abscheidung des krystallinischen Cinchoninsalzes hinterblieben, wurden auf freien Phthalsäureester verarbeitet und mit diesem letzteren verschiedene Proben ausgeführt. Es erwies sich als zweckmäßig, ihn an Strychnin zu binden. Man erhält auf diese Weise ein außerordentlich schwer lösliches Salz, das sich durch Krystallisation aus heißem Isobutylalkohol reinigen läßt. Nach 2 maligem Umkrystallisieren wurde der freie Alkohol auf übliche Weise regeneriert. Er erwies sich unerwarteterweise als ein fester Körper, der nach einer Destillation in vacuo durch Abpressen auf Ton gereinigt wurde. Er zeigte den Schmp. 28° und erwies sich als linksdrehend:

Lösungsmittel Toluol; C = 35.98%; t = 20°.

$[\alpha]_C$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_E$	$[\alpha]_F$	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C} = K$
- 7.32°	- 9.12°	- 11.38°	- 13.74°	1.84

Die beiden isomeren Thujylalkohole wurden durch aufeinander folgende Einwirkung von Kaliumtertiäramylat, von Schwefelkohlenstoff und Methyljodid in die entsprechenden Xanthogenate,  $C_{10}H_{17}.O.CS.S.CH_3$ , übergeführt und diese letzteren fraktionierter Zersetzung unterworfen.

Der rechtsdrehende Alkohol lieferte ein sehr unbeständiges Xanthogenat, das sich bereits bei 138° (Siedepunkt des käuflichen Xylols) mit der größten Leichtigkeit zersetzte. Die Reaktion wurde bei dieser Temperatur in 3 Stadien durchgeführt, indem man jedesmal ca.  $\frac{1}{3}$  der gesamten Menge zersetzte.

Die flüchtigen Produkte wurden mit Wasserdampf entfernt, mit Kalilauge gewaschen und schließlich über Natrium destilliert, das zurückbleibende Xanthogenat aber getrocknet und von neuem der

Temperatur von 138° ausgesetzt. Die drei auf solche Weise erhaltenen Thujen-Fractionen zeigten fast genau untereinander übereinstimmende Eigenschaften, und zwar gingen sie ganz konstant bei 151° (759 mm Druck) über. Höchstwahrscheinlich liegt in diesem Kohlenwasserstoff das reine  $\alpha$ -Thujen vor. Dafür wurden folgende Konstanten ermittelt:  $d_4^{20} = 0.8301$ ,  $n_D^{20} = 1.45150$ , woraus sich die Molekularrefraktion  $MR = 44.16$  und das dem Trimethylenring<sup>1)</sup> entsprechende Inkrement 0.62 berechnet.

Der Kohlenwasserstoff ist bedeutend stärker linksdrehend als die früher aus unreinem Thujylalkohol darstellbaren  $\alpha$ -Thujenpräparate.

$[\alpha]_C$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_E$	$[\alpha]_F$	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C} = K$
- 26.57°	- 37.20°	- 53.78°	- 72.29°	2.53

Dagegen gehen die Werte der Dispersionskoeffizienten K mit steigendem Reinheitsgrade des  $\alpha$ -Thujens allmählich zurück, und zwar ist die obige Zahl 2.53 die kleinste von den sämtlichen, bisher beobachteten Werten von K linksdrehender Thujene.

Aus dem linksdrehenden Thujylalkohol erhielten wir ein Xantbogenat, das sich durch größeren Beständigkeitsgrad auszeichnete. Es wurde bei der Temperatur des siedenden Anilins (183°) zersetzt, und zwar wurden zwei Thujenfraktionen aufgefangen. Die Menge der ersten Fraktion war leider zu klein, um die Reinigung und Ermittlung der physikalischen Konstanten zuzulassen. Die zweite, größere Fraktion ging größtenteils bei 147° (739 mm Druck) über und erwies sich als stark rechtsdrehend.

$[\alpha]_C$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_E$	$[\alpha]_F$	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C} = K$
+ 85.92°	+ 110.78°	+ 148.66°	+ 179.61°	2.09
$d_4^{20} = 0.8208$ ; $n_D^{20} = 1.44708$ ; $MR = 43.33$ .				

Das Inkrement für den Trimethylenring beträgt somit 0.79.

Nach dem niedrigen Siedepunkt und spezifischen Gewicht, vor allem aber nach der Drehungsrichtung zu urteilen, dürfte in diesem Kohlenwasserstoff  $\beta$ -Thujen vorliegen, über dessen Einheitlichkeitsgrad sich vor der Hand nichts Bestimmtes aussagen läßt.

<sup>1)</sup> L. Tschugaëff, B. 33, 3118 [1900]; G. J. Östling, Soc. 101, 457 [1912].

Wir sind damit beschäftigt, größere Mengen des krystallinischen *l*-Thujylalkohols darzustellen, um die Natur des entsprechenden Thujens klarzustellen. Andererseits sollen Versuche angestellt werden, um die übrigen Isomeren des Thujylalkohols zu isolieren und die Zersetzung der entsprechenden Xanthogenate zu verfolgen. Daß im Roh-Thujylalkohol wenigstens noch eine dritte isomere Modifikation vorhanden sein muß, geht bereits aus der Tatsache mit ziemlicher Sicherheit hervor, daß in den Mutterlaugen vom schwer löslichen *l*-thujyl-phthalsauren Strychnin noch erhebliche Mengen leicht löslicher Strychninsalze zurückbleiben.

Die Resultate der in dieser Mitteilung kurz beschriebenen Versuche lassen sich vorläufig dahin zusammenfassen, daß sich wenigstens zwei stereoisomere Thujylalkohole im gewöhnlichen Roh-Thujylalkohol vorfinden. Von ihnen ist der eine, zuerst von Paolini beschriebene, flüssig und rechtsdrehend, der andere fest und linksdrehend. Mit Hilfe der Xanthogen-Reaktion läßt sich aus dem ersten ein linksdrehendes, allem Anschein nach einheitliches Terpen, das  $\alpha$ -Thujen, darstellen. Von dem festen Isomeren leitet sich dagegen ein wesentlich verschiedenes, rechtsdrehendes  $\beta$ -Thujen ab, dessen Individualität vorläufig als fraglich bezeichnet werden muß.

St. Petersburg, im März 1912.

#### 164. E. Wedekind und F. Ney: Stereoisomerie bei Verbindungen mit asymmetrischem Stickstoff und aktivem asymmetrischen Kohlenstoff. II<sup>1)</sup>.

(44. Mitteilung über das asymmetrische Stickstoffatom.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Straßburg.]

(Eingegangen am 16. April 1912.)

Vor einiger Zeit berichteten<sup>1)</sup> wir über die Isolierung eines weiteren Paares von stereoisomeren Ammoniumsalzen in der Reihe der *N*-Alkyl-tetrahydro-isochinoliniumjodid-essigsäure-*l*-menthylester<sup>2)</sup>. Es handelte sich um die beiden *N*-Propylderivate. Auf Grund der polarimetrischen Konstanten und der Ergebnisse der Selbstverseifung mittels Silberoxyd — das Salz mit der höheren Drehung lieferte nach Abstoßung des kohlenstoffaktiven Restes ein linksdrehendes Betain, das Salz mit der kleineren Drehung ein

<sup>1)</sup> Vergl. 37. Mitteilung, B. 42, 2138 [1909].

<sup>2)</sup> Vergl. E. und O. Wedekind, 31. Mitteilung, B. 41, 456 ff. [1908].