

purfärbung. Die spezielle Untersuchung der Base ist im Gange. Ferner soll versucht werden, die dem anderen Salzpaar unmittelbar zugehörige Base zu fassen.

Dem Vorstand des Laboratoriums, Hrn. Prof. Dr. Lipp, der uns wiederholt größere Mengen von Cinchonin zur Verfügung stellte, sagen wir hierfür unseren ehrerbietigsten Dank.

219. E. Votoček und V. Veselý: Über die Spaltung racemischer Zuckerarten mittels optisch-aktiven Amylmercaptans und über einige Mercaptale¹⁾.

(Eingegangen am 27. April 1914.)

Über die Spaltung racemischer Aldehyde liegen bisher nur die Arbeiten von C. Neuberg und M. Federer vor, welche zu diesem Zwecke racemische Zuckerarten mit optisch-aktiven Hydrazinen (1-Menthyl-hydrazin und *d*-Amyl-phenylhydrazin) zu Hydrazone kombinieren. Es ist dies eine Erweiterung der klassischen Methode Pasteurs, welche darin besteht, daß ein racemisches System mit einem optisch-aktiven Körper kombiniert wird, wodurch zwei physikalisch verschiedene und daher trennbare Derivate entstehen müssen.

Schon vor Jahren versuchten wir zu ähnlichen Zwecken in der Zuckerreihe die überaus leichte Bildung der Mercaptale von aldehydischen Zuckerarten zu benutzen. Während wir damals noch mit der, wie bekannt, sehr zeitraubenden Darstellung des *d*-Amylalkohols beschäftigt waren, erschien die erste Mitteilung C. Neubergs²⁾ über die Benutzung von Menthyl-hydrazin zu den in Rede stehenden Spaltungen. Der Eintritt des einen von uns in die technische Praxis verbot uns damals, diese Aufgabe zu Ende zu führen, und inzwischen veröffentlichten C. Neuberg und M. Federer³⁾ eine zweite Mitteilung über die Spaltung von Racemkörpern, in welcher sie zeigen, daß das Menthyl-hydrazin vorteilhaft durch *d*-Amyl-phenyl-hydrazin ersetzt werden kann, und erwähnen in einer Anmerkung, daß sich noch eine Reihe anderer Wege zur Erreichung dieses Zieles bietet, nämlich die Verwandlung des racemischen Ausgangskörpers in Alkoholate, Acetale, Mercaptale, Säureanhydrid-Additionsprodukte usw. Mit Hinsicht auf diese Anmerkung haben wir auf die Wiederaufnahme unserer Ver-

¹⁾ Vorgelegt am 24. April der Česká akademie cis. Františka Josefa I zu Prag.

²⁾ B. 36, 1192 [1903].

³⁾ B. 38, 868 [1905].

suche verzichtet und nahmen sie erst nach acht Jahren (im Jahre 1913) wieder auf, da wir annehmen durften, daß die genannten Herren Autoren in dieser Richtung nicht mehr arbeiteten.

Wir haben uns zwecks der Darstellung des bisher unbekanntes *d*-Amylmercaptans eine größere Menge des kostbaren, linksdrehenden, reinen Amylalkohols bereitet, diesen in das erwähnte Mercaptan übergeführt und mit diesem Produkte die Spaltung der racemischen Arabinose in die *d*-Amyl-mercaptale der *l*- und *d*-Arabinose durchgeführt, woraus hervorgeht, daß diese Methode zur Charakterisierung von racemischen oder allgemeiner (*d* + *l*)-Körpern anwendbar ist.

Darstellung des optisch-aktiven Amylalkohols.

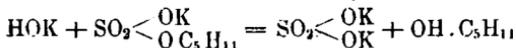
20 l Fuselöl aus Melassensprit (von der Firma J. Wertheimer, Pardubice) wurden mittels eines 80 cm hohen Le-Bel-Henningerschen Deplegmators rektifiziert und dabei 5600 g Amylalkohol vom Sdp. 127–132° und einem Drehungsvermögen $\alpha_D = -4.44^\circ$ [$l = 2$], entsprechend einem Gehalte von 46% des aktiven Bestandteiles, erhalten. Der so gewonnene Amylalkohol wurde mit trockenem Salzsäuregas gesättigt, in zugeproften Sektflaschen bei 10,5° 4 Stunden lang erhitzt und durch fraktionierte Destillation daraus 740 g Amylalkohol erhalten, dessen Drehungsvermögen $\alpha_D = -7.19^\circ$ [$l = 2$] betrug. Er enthielt also 75% des optisch-aktiven Amylalkohols. Durch Esterifizieren mittels 3-Nitro-phthal-äure und fraktionierte Krystallisation aus Benzol gelangten wir zu 132 g reiner optisch-aktiver Estersäure, die uns beim Verseifen 40 g reinen *d*-Amylalkohol $\alpha_D = -9.60^\circ$ [$l = 2$] lieferten.

Der Schmelzpunkt der reinen Ester-äure lag bei Anwendung eines geeichten Normalthermometers bei 114.8–115.2°, während Marckwald ihn bei 113.5–114.5°, Klages und Sautter bei 111–112° angeben. Was die Ausbeute an reinem *d*-Amylalkohol aus Fuselöl anbelangt, so war sie, wie aus den obigen Angaben zu ersehen ist, im Vergleiche zu Marckwalds Ausbeuten weniger befriedigend; in unserem Falle ist dies wohl darauf zurückzuführen, daß unser Fuselöl viel ärmer an optisch-aktivem Bestandteile war, und es wäre jedenfalls von uns verfehlt, deswegen den Wert der vorzüglichen Methode Marckwalds nicht voll anerkennen zu wollen.

Darstellung des optisch-aktiven Amylmercaptans.

Zur Darstellung des amylschwefelsauren Kaliums wurden 35 g des reinen *d*-Amylalkohols in kleinen Portionen und unter Kühlen mit Eis in 50 g konzentrierter Schwefelsäure eingetragen, die kaum gelblich gefärbte Lösung 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann auf Eis gegossen, mit einer Bariumhydroxyd-Lösung genau neutralisiert, die Lösung vom ausgeschiedenen Bariumsulfat durch Filtration befreit, mit überschüssiger Pottasche Lösung alkalisiert, vom Bariumcarbonat wiederum abfiltriert und am Wasserbade auf ca. 150 ccm eingeengt. Die so erhaltene Lösung von amylschwefelsaurem Kalium wurde behufs Umwandlung in Mercaptan mit Schwefel-

wasserstoff gesättigt und mit einer frisch bereiteten, konzentrierten Kaliumsulfhydrat-Lösung versetzt. Zur Bereitung der letztgenannten Lösung wurden 50 g Kalilauge in 100 ccm Wasser gelöst und unter Köhlen mit Eiswasser so lange Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis die Gewichtszunahme 24 g betrug. Während der Destillation der alkalischen Lösung wurde durch sie ununterbrochen ein schwacher Schwefelwasserstoffstrom durchgeleitet, und zwar einerseits, um das Stoßen zu verhindern, andererseits aber auch, um die Reaktion:



einzusehränken und dadurch die Ausbeute an Mercaptan zu erhöhen.

Die Destillation wurde so lange fortgesetzt, bis im Destillat keine Spur von ölicher Substanz mehr wahrzunehmen war, wozu fast 12 Stunden nötig waren. Wir erhielten so 12.4 g eines öligen Produktes, welches vom Wasser getrennt, getrocknet und rektifiziert, 10.4 g reines *d*-Amylsulphydrat vom Sdp. 119—121° (unkorr.) lieferte. Die Substanz hat ein spez. Gew.

0.8415 bei 23° und ist rechtsdrehend, $[\alpha]_D = \frac{\alpha_D}{1 \times 0.8415} = +3.21^\circ$ bei 23°.

Bevor wir die Spaltung der racemischen Arabinose mittels *d*-Amylmercaptans vorgenommen haben, schien es uns angezeigt, vorher die beiden Komponenten in reinem Zustande darzustellen, um deren Eigenschaften kennen zu lernen und so die nötigen Bedingungen zur Spaltung ausfindig zu machen.

l-Arabinose-*d*-amylmercaptal.

1 g *l*-Arabinose wurde in 1.5 ccm rauchender Salzsäure gelöst, mit 1.4 g *d*-Amylmercaptan versetzt und unter Erwärmen auf ca. 30—35° so lange geschüttelt, bis sich die zuerst entstandene Emulsion klar aufgelöst hatte. Die sirupartige Lösung wurde dann 2—3 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen und mit Wasser verdünnt, wobei sich das Mercaptal als schneeweiße Krystallmasse ausschied. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol, dem wir, um Verluste zu vermeiden, etwas Wasser zusetzten, erhielten wir das reine Produkt in langen, flachen Nadeln vom Schmp. 114—116°.

Es sei hier ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß bei Schmelzpunktsbestimmungen von Mercaptalen die Substanz stets im Röhrchen fest mit Hilfe eines dünnen Glasfadens zusammengestopft werden muß, da man sonst zu falschen Zahlen gelangt.

d-Arabinose-*d*-amylmercaptal.

Dieser Körper wurde in gleicher Weise wie die *l*-Form dargestellt. Von letzterer unterscheidet er sich durch den Schmelzpunkt, der hier bei 118—120° liegt, namentlich aber durch die Krystallform. Während sich nämlich das *l*-Arabinose-*d*-amylmercaptal in sehr langen,

abgeflachten Nadeln ausscheidet, bildet die *d*-Form perlmutterglänzende Schuppen, die unter dem Mikroskop wie sechseckige, dünne Platten aussehen. Die beiden Krystallformen sind [so verschieden, daß man sie mit Sicherheit auch mit bloßem Auge unterscheiden kann. Was nun die Löslichkeit anbelangt, so wurde beobachtet, daß sich die *l*-Form leichter in Alkohol löst; während 100 Tle. Alkohol (96-proz.) bei Zimmertemperatur 4.1 Tle. des *l*-Arabinose-*d*-amylmercaptals auflösen, werden unter gleichen Verhältnissen von der *d*-Form bloß 2.0 Tle. gelöst.

Spaltung der *i*-Arabinose mittels *d*-Amylmercaptals.

1.4 g *i*-Arabinose wurden in 2 ccm rauchender Salzsäure gelöst, mit 1.8 g des optisch aktiven Mercaptans versetzt und das Mercaptal in üblicher Weise abgeschieden. Dieses Produkt, welches unscharf bei 106—110° schmilzt, wurde nun einer fraktionierten Krystallisation aus Alkohol unterworfen. Nach 5-maligem Umkrystallisieren zeigte der schwerer lösliche Teil den Schmelzpunkt von 118—120° und erwies sich als reines *d*-Arabinose-*d*-amylmercaptal, denn, mit dem letztgenannten Körper zusammengemischt, änderte er seinen Schmelzpunkt gar nicht und zeigte auch die für die *d*-Form charakteristische Krystallform. In den letzten Mutterlaugen sammelte sich das *l*-Arabinose-mercaptal an, dessen Schmp. 114—116° bei den kleinen Mengen Substanz, mit welchen wir arbeiteten, zwar nicht erreicht werden konnte, der jedoch unzweifelhaft nach der Krystallform erkannt wurde.

d-Amylmercaptale der Rhodeose und Fucose.

Da uns außer den beiden Arabinosen auch Rhodeose und Fucose, also ebenfalls zwei antipode Aldosen, zur Verfügung standen, wollten wir einen analogen Spaltversuch mit der racemischen Verbindung beider durchführen, nachdem wir aber die *d*-Amylmercaptale dieser beiden Zuckerarten rein darstellten und ihre Eigenschaften prüften, zeigte es sich, daß die Schmelzpunkte dieser Mercaptale bloß um 2° verschieden und ihre Löslichkeitsunterschiede in gebräuchlichen Lösungsmitteln kaum merkbar sind. Es konnten ferner wegen der schweren Löslichkeit und des geringen Drehungsvermögens die beiden Körper auch im Polarisationsrohr nicht unterschieden werden, und der zwischen ihren Krystallformen bestehende Unterschied war nur unter dem Mikroskop wahrzunehmen. Diese Beobachtungen führten uns dazu, auf die Spaltung der racemischen Rhodeose oder Fucose vorläufig zu verzichten, da ja schon an dem früher erwähnten Beispiele der *i*-Arabinose unsere Aufgabe prinzipiell gelöst war.

Im Anschluß an unsere Arbeit haben wir noch Mercaptale einiger Aldosen dargestellt. Die Veranlassung hierzu gaben uns die

sämtlich unrichtigen Angaben der Schmelzpunkte der Amyl-mercaptale, die sich in der Literatur vorfinden. Diese Fehler sind dadurch entstanden, weil die betreffenden Forscher sich des käuflichen Amyl-mercaptans bedienten, wogegen uns sowohl das reine optisch aktive, als auch das reine Isoamylmercaptan zur Verfügung stand. Außerdem stellten wir noch die bis jetzt unbekanntes Äthyl- und Äthylen-mercaptale der Rhodeose und Fucose dar.

In der nachstehenden Tabelle finden sich die von uns dargestellten Mercaptale zusammengestellt. Die Darstellung geschah auf die von E. Fischer¹⁾ angegebene Weise.

Nr.	Aldose	Mercaptan	Schmelzpunkt d. Mercaptals	Schwefelbestimmung
1.	<i>l</i> -Arabinose	<i>d</i> -Amyl	114—116°	—
2.	<i>l</i> -Arabinose	Isoamyl	121—124°	—
3.	<i>d</i> -Arabinose	<i>d</i> -Amyl	118—120°	—
4.	<i>d</i> -Arabinose	Isoamyl	121—124°	—
5.	<i>i</i> -Arabinose	Isoamyl	113—115°	—
6.	Rhodeose	<i>d</i> -Amyl	136—138.5°	Ber. S 18.08. Gef. S 18.46
7.	Rhodeose	Isoamyl	151—152.5°	» » 18.08. » » 18.33
8.	Fucose	<i>d</i> -Amyl	140—142°	» » 18.08. » » 18.13
9.	Fucose	Isoamyl	151—152.5°	» » 18.08. » » 18.27
10.	<i>i</i> -Fucose (= <i>i</i> -Rhodeose)	Isoamyl	160—162°	—
11.	Rhamnose	Isoamyl	108—110.5°	» » 18.08. » » 18.21
12.	<i>d</i> -Glucose	<i>d</i> -Amyl	138—139°	—
13.	<i>d</i> -Glucose	Isoamyl	142—144°	—
14.	<i>d</i> -Galaktose	<i>d</i> -Amyl	123—124°	—
15.	<i>d</i> -Galaktose	Isoamyl	122—123°	—
16.	Rhodeose	Äthyl	167—168.5°	» » 23.70. » » 24.01
17.	Fucose	Äthyl	167—168.5°	» » 23.70. » » 23.92
18.	Rhodeose	Äthylen	191—191.5°	» » 26.58. » » 26.26
19.	Fucose	Äthylen	191—191.5°	» » 26.58. » » 26.65

Zum Umkrystallisieren wurde bei 1—5 und 11 verdünnter Alkohol, bei 6—10 und 12—19 reiner Alkohol genommen, bei 16—17 auch Wasser.

Schließlich wollen wir nicht versäumen, Hrn. Prof. Dr. C. Neuberg, der uns aus seiner Sammlung chemisch reine *d*-Arabinose gütigst zugesandt hat, unseren verbindlichsten Dank auszusprechen.

Prag, Org. Laboratorium der k. k. böhm. Techn. Hochschule.

¹⁾ B. 27, 673 [1894].