

Berliner Blau, Rotfärbung einer kalten alkoholischen Hämatoxylinlösung, Bläuung von Guajakharzlösung.

Es gelang nicht, ein Chinhydron darzustellen. Gibt man eine ätherische Chinizarinlösung zu der molekularen Menge Dichinon, in wenig Benzol gelöst, hinzu, so scheidet sich nach längerem Stehen und Abkühlen nichts bzw. nur Chinizarin aus. Auch beim Erwärmen mit Anilin in Benzollösung tritt keine Reaktion ein, wenigstens konnte kein Reaktionsprodukt, das sich ja sicher durch seine Schwerlöslichkeit vom Ausgangsmaterial unterschieden hätte, isoliert werden.

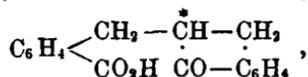
Charlottenburg, Techn.-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

360. Hermann Leuchs: Erwiderung an Hrn. K. H. Meyer.

(Eingegangen am 11. Juli 1914.)

Einige Bemerkungen von Kurt H. Meyer im Heft 5 der Berichte, S. 831 [1914] zu meiner Veröffentlichung »Die stereochemische Behandlung der Keto-Enol-Frage¹⁾« veranlassen mich, das Wesentliche dieser Arbeit noch einmal hervorzuheben:

Zur Prüfung der Frage, ob die Bromierung der Ketone ausschließlich auf dem Wege über das Enol verläuft, wie dies K. H. Meyer annimmt, untersuchte ich die Umsetzung der optisch-aktiven *d*-Form des β -(Benzyl-*o*-carbonsäure)- α -hydrindons,



mit Brom.

Meine Arbeit beschäftigte sich einzig und allein mit der Halogenierung der Ketone; ich hatte deshalb keinen Anlaß, auf die mir bekannten andersartigen Anschauungen von K. H. Meyer über die Chlorierung der Essigsäure und über die Hell-Volhardsche Reaktion einzugehen. Ich habe daher mit keinem Wort angedeutet, daß K. H. Meyer auch in solchen Fällen eine Substitution für ausgeschlossen halte.

Die von mir untersuchte Ketosäure hat ja hinsichtlich der Bromierung keine Analogie mit der Essigsäure, und auch Meyer will seine Anschauungen über diese nicht auf sie angewendet wissen.

¹⁾ B. 46, 2435 [1913].

Die Bromierung des optisch-aktiven β -(Benzyl-o-carbonsäure)- α -hydrindons ergab neben viel inaktiver bromierter Ketosäure eine geringe Menge aktiven bromierten Ketons.

Daraus habe ich nun zwar geschlossen, daß der aktive Anteil durch Substitution des Ketons entstanden ist, nicht aber, wie mir Meyer zuschreibt, daß der inaktive sich auf dem Weg über das Enol gebildet haben muß. Ich habe vielmehr ausdrücklich erklärt, daß dieser Schluß nicht zulässig ist, da sehr häufig Substitutionen unter größerer oder geringerer Racemisation¹⁾ verlaufen. Ich habe mich darauf beschränkt, den Weg über das Enol für das inaktive Produkt als möglich und wenigstens für den größten Teil als wahrscheinlich zu bezeichnen.

Für das Auftreten des optisch-aktiven bromierten Ketons habe ich neben der oben gegebenen Erklärung noch als zweite die Möglichkeit einer asymmetrischen Synthese erörtert, nach der noch vorhandene optisch-aktive Ketosäure die Anlagerung von Brom an das symmetrische Enol in asymmetrischem Sinne bewirken könnte. Im Gegensatz zu Meyer, der sich diese Anschauung zu eigen macht, halte ich sie für unzutreffend.

Ich habe die Synthese ausdrücklich als völlige asymmetrische bezeichnet; denn das Vorliegen einer gewöhnlichen oder partiellen²⁾, von der einige Fälle bekannt sind — ich selbst habe einen solchen beschrieben³⁾ — schien mir von vornherein ausgeschlossen. Es ist nämlich in keiner Weise eine intermediäre chemische Verbindung der aktiven Ketosäure mit dem Enol, die übrigens beide zusammen in höchstens $\frac{1}{18}$ -n. Lösung vorhanden sind, nachgewiesen oder aus chemischen Gründen zu vermuten⁴⁾.

An eine rein katalytische Wirkung aber zu denken, ist schon deshalb haltlos, weil nach den Untersuchungen von Meyer selbst die Anlagerung von Brom auch an reine Enole mit außerordentlicher Geschwindigkeit verläuft.

Es blieb also nur noch die Möglichkeit einer völligen oder totalen⁵⁾ asymmetrischen Synthese, bei der ein asymmetrisches Medium — Kraftfeld oder Lösungsmittel — in irgend welcher Weise

¹⁾ Vergl. dazu die Theorien von E. Fischer und A. Werner über die Waldensche Umkehrung.

²⁾ Vergl. Henle und Haakh, B. 41, 4261 [1908].

³⁾ B. 46, 2425 [1913].

⁴⁾ Einen Versuch nach dieser Richtung macht A. Lapworth, P. Ch. S. 29, 289 [1913]. Seine Anschauungen sind jedoch ganz unwahrscheinlich, abgesehen davon, daß sie in keiner Einzelheit experimentell gestützt sind.

⁵⁾ Vergl. Henle und Haakh, B. 41, 4261 [1908].

ein optisch-aktives Produkt erzeugt, ohne daß dieses in irgend einem Stadium mit dem von außen hereingebrachten aktiven Stoff chemisch verbunden ist. Derartige Synthesen sind aber trotz der gegenteiligen Behauptung von Meyer, der mir Irrtum vorwirft, bisher nicht bekannt.

Denn durch Enzyme bewirkte Synthesen unterscheiden sich doch wohl in wesentlichen Punkten von rein chemischen Vorgängen und sind wohl auch durch intermediäre Bindung veranlaßt, und das von Meyer als einzige völlige chemisch-asymmetrische Synthese angeführte Beispiel des Benzaldehyd-cyanhydrins, das von Bredig und Fiske¹⁾ aus blausaurem Chinin und Benzaldehyd in aktiver Form erhalten wurde, reiht sich, wie aus den theoretischen und experimentellen Einzelheiten hervorgeht, als interessanter besonderer Fall den bekannten partiellen asymmetrischen Synthesen an.

Auch davon abgesehen zeigt die von mir untersuchte Reaktion keine Analogie zu den Versuchen von Bredig und Fiske.

Ich habe deshalb keinen Anlaß, eine asymmetrische Synthese — partielle oder völlige — als wahrscheinlich anzunehmen; sondern halte es durch meine Versuche für festgestellt, daß auch bei Ketonen Halogen durch gewöhnliche Substitution in α -Stellung gelangen kann. Es wäre doch auch nicht einzusehen, weshalb die Fähigkeit des Methans, durch Halogen substituiert zu werden, die nach Meyer auch dem mit Carboxyl verbundenen Methanrest zukommt, völlig und allgemein verschwinden soll, sobald der Rest an dem Keton-Carbonyl haftet.

Als logische Folgerung meiner Versuche haben sich auch Zweifel an der Richtigkeit der Fehlerberechnung bei der Enoltitration ergeben. Wenn sich diese zunächst auch nur auf die allgemeine Giltigkeit dieser Berechnung bezogen, so möchte ich doch darauf hinweisen, daß die — zeitlich natürlich beschränkte — Unempfindlichkeit eines reinen Ketons gegen Brom noch nicht beweist, daß es unter den Bedingungen der Titration, also bei Gegenwart von Enol, Enoldibromid und Bromwasserstoff nicht durch Brom direkt oder im Endergebnis substituiert werden kann; sonst würde doch kein Nachverbrauch von Brom eintreten.

Ich will aber Hrn. Meyer gern zugeben, daß sich, wie ich es auch in der ersten Mitteilung angedeutet habe, diese Zweifel an der theoretischen Erklärung nicht gegen die praktische Brauchbarkeit und Richtigkeit seines Enolbestimmungsverfahrens in den von ihm untersuchten Fällen richten.

¹⁾ Bio. Z. 46, 7 [1912]; C. 1912, II, 1968.