

Statt des langsam wirkenden Salmiaks kann natürlich auch irgendeiner der von mir empfohlenen, rascher wirkenden Katalysatoren (kleine Mengen von Mineralsäuren, salzsaures Pyridin usw.) benutzt werden. Die damit erhaltenen Ausbeuten kommen der vorhin erwähnten ziemlich gleich. Näher hierauf einzugehen hat keinen Zweck, da die einzuschlagende Arbeitsweise schon früher am Beispiel der Acetalisierung des Acetophenons¹⁾ mittels Orthoameisensäureesters und Salzsäure erläutert worden ist. Hier kam es mir nur darauf an, zu zeigen, daß auch das Salmiakverfahren recht gute Resultate liefert und also die Ausstellungen, welche Tschitschibabin und Jelgasin dagegen richten, durchaus nicht berechtigt sind.

449. E. Wedekind: Über die angebliche Aktivierung von Benzaldehyd durch asymmetrische Induktion mit Hilfe von Rechtsweinsäure nach E. Erlenmeyer.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Straßburg.]

(Eingegangen am 17. November 1914.)

Emil Erlenmeyer behandelt in einer Reihe von Abhandlungen die Aktivierung verschiedener Stoffe durch die sog. asymmetrische Induktion²⁾. Von diesen begegnet besonders starken Bedenken theoretischer und experimenteller Natur die Arbeit über die Darstellung von linksdrehendem Benzaldehyd durch asymmetrische Induktion mit Hilfe von Rechtsweinsäure, Überführung desselben in linksdrehendes Mandelsäurenitril und rechtsdrehende Mandelsäure, ein Beitrag zur Kenntnis enzymatischer Reaktionen³⁾. Auf die theoretischen Erörterungen, besonders auf die sogen. Lückentheorie Erlenmeyers, brauche ich hier nicht weiter eingehen, da die experimentelle Begründung ganz unzulänglich ist, und von der Existenz eines linksdrehenden Benzaldehydes überhaupt nicht die Rede sein kann.

Erlenmeyer erhitzt eine alkoholische Lösung von Benzaldehyd und Weinsäure, deren Drehung zunächst bestimmt wurde, längere Zeit; nach dem Erhitzen läßt sich eine Änderung des Drehungsvermögens feststellen. Die Lösung wird dann in Wasser gegossen, der abgeschiedene Benzaldehyd mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung nach dem Waschen mit Wasser auf Drehung geprüft. Die Benzaldehydlösungen zeigten durchweg eine geringe Linksdrehung.

¹⁾ B. 40, 3908 [1907].

²⁾ Vergl. Bio. Z. 64, 296 ff., 366 ff., 382 ff. [1914].

³⁾ a. a. O. 382 ff.

Der so gewonnene drehende Benzaldehyd wurde nicht durch Destillation gereinigt, noch auch durch Analysen auf Reinheit geprüft. Es lag somit die Vermutung nahe, daß irgend eine aktive Verunreinigung für die Drehung des Aldehydes verantwortlich zu machen wäre. Eine sofort vorgenommene Nachprüfung der Erlenmeyerschen Versuche bestätigte diese Ansicht¹⁾.

Diese Versuche wurden nach den Angaben Erlenmeyers angesetzt:

10.1 g frisch destillierter Benzaldehyd und 15.4 g *d*-Weinsäure wurden zu 110 ccm in absolutem Alkohol gelöst; α (im 2-dm-Rohr) = + 1.05°.

Die Lösung zeigte:

nach 4 stündigem Erhitzen (in einer CO ₂ -Atmosphäre):	α = + 1.02°.
» 8 » » » » »	α = + 1.36°.
» 12 » » » » »	α = + 1.69°.
» 16 » » » » »	α = + 1.70°.

Es ist also — entsprechend Erlenmeyers Beobachtungen — eine mit der Zeit zunehmende Drehung während des Kochens der alkoholischen Lösung zu konstatieren. Die hieraus nach Erlenmeyers Angaben gewonnene ätherische Benzaldehydlösung war linksdrehend: α = - 0.44°.

Um größere Mengen für die Reinigung des drehenden Aldehydes zu gewinnen, wurden 30 g Benzaldehyd mit 45 g Weinsäure 14 Stdn. in alkoholischer Lösung gekocht. Die ätherische Lösung des wiedergewonnenen und gewaschenen Aldehydes wurde über geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Der Drehungswinkel ergab sich in einem dem obigen

¹⁾ Ich machte Hrn. Erlenmeyer hiervon Mitteilung unter Beifügung des Versuchsprotokolls und ersuchte ihn, sich von der Richtigkeit dieser Beobachtungen zu überzeugen, indem ich ihm empfahl — bei der großen Tragweite seiner Veröffentlichung — seine Angaben baldmöglichst richtig zu stellen unter Bezugnahme auf die ihm von mir mitgeteilten Daten. Hr. Erlenmeyer stellte darauf hin eine weitere Publikation in Aussicht, in welcher meine Versuche berücksichtigt werden sollten; diese erschien auch als nachträgliche Bemerkung (Bio. Z. 66, 509 ff.) zu der früheren Arbeit, enthielt aber nicht den entscheidenden Versuch, und schloß mit dem Satze, daß »nach dieser weiteren Untersuchung von der dauernden Existenz aktiver Benzaldehyd-Moleküle in nennenswerter Menge nicht mehr die Rede sein könne«. Da bei dieser unentschiedenen Äußerung dem Fernerstehenden die Existenz eines aktiven Benzaldehyds immer noch möglich erscheinen könnte, sehe ich mich veranlaßt, das Ergebnis meiner Nachprüfung selbst mitzuteilen. Die Veröffentlichung hat sich durch meinen Eintritt in das Heer bei Kriegsausbruch verzögert.

Versuch entsprechenden Volumen im 2-dm-Rohr zu -0.44° . Nach dem Verjagen des Äthers wurde der Aldehyd im Hochvakuum destilliert: unter 1 mm Druck ging der Benzaldehyd konstant bei 45° (Badtemperatur $54-58^\circ$) als farbloses Öl schnell über. Schließlich fiel das Thermometer, und es hinterblieb ein hellgelb gefärbter öliges Rückstand, der auch bei etwas stärkerer Erwärmung nicht überging. Das Destillat wurde als solches — also unverdünnt — polarisiert: es erwies sich als inaktiv. Der im Destillationskolben verbliebene Rückstand wog 3.2 g und wurde in 25 ccm Äther gelöst; Polarisation im 1-dm-Rohr: $\alpha = -2.40^\circ$, wonach $[\alpha]_D = -18.8^\circ$. 8.3 ccm dieser Lösung wurden mit Äther auf 100 ccm aufgefüllt, wodurch dieselbe Konzentration, wie in der obigen ursprünglichen Lösung ($\alpha = -0.44^\circ$) erreicht wurde; es ergab sich $\alpha = -0.46^\circ$, also in genügender Übereinstimmung mit obigen Werte.

Hierdurch ist einwandfrei bewiesen, daß die Linksdrehung der ätherischen Lösung des nicht destillierten Benzaldehydes lediglich durch das darin enthaltene ölige Kondensationsprodukt (vermutlich eine acetalartige Verbindung des Benzaldehydes mit der Weinsäure) bewirkt wird. Demnach kann auch nicht von einer Racemisierung etwa aktiv gewordenen Benzaldehydes bei der Destillation im Hochvakuum die Rede sein. Ein optisch-aktiver Benzaldehyd existiert somit, wie nicht anders zu erwarten war, weder vorübergehend noch in kleinen Mengen¹⁾.

Die schwachen Drehungen, die Erlenmeyer an dem aus dem unreinen aktiven Benzaldehyd gewonnenen Mandelsäurenitril und der daraus hergestellten Mandelsäure beobachtete, sind natürlich auf asymmetrische Synthese durch Vermittlung des erwähnten Kondensationsproduktes mit Weinsäure zurückzuführen; des neuen Prinzips der asymmetrischen Induktion bedarf es dafür nicht.

¹⁾ Inzwischen hat auch G. Bredig laut Tagesordnung der Karlsruher Chemischen Gesellschaft vom 27. November d. J. sich mit dem angeblich optisch-aktiven Benzaldehyd Erlenmeyers befaßt.