

**270. J. Böeseken: Über neuartige Umkehr-Erscheinungen.**

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule in Delft (Holland)].

(Eingegangen am 20. Mai 1925.)

Die Mitteilung der HHrn. R. Kuhn und F. Ebel im Mai-Heft dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> veranlaßt mich, einige kleine Bemerkungen zu machen. Kuhn und Ebel haben gefunden, daß die *cis*-Äthylenoxyd-dicarbonssäure bei der Verkochung sowohl in schwach-saurer wie in alkalischer Lösung Traubensäure gibt, und meinen damit zum ersten Male die quantitative *trans*-Aufspaltung eines Ringsystems einwandfrei bewiesen zu haben. Ich kann mit dieser Aussage nicht ganz einverstanden sein. Hr. Chr. van Loon<sup>2)</sup> hat schon im Jahre 1919 im hiesigen Institut gefunden, daß das Cyclopenten-oxyd bei der Hydrolyse sowohl mit wäßrigen Alkalien wie mit verdünnten Säuren quantitativ in *trans*-Cyclopentan-diol-1.2 übergeht. Er hat dieses Diol mittels *l*-Menthylisocyanats in seine optischen Komponenten gespalten. Ich hatte diese Spaltungsweise vorgeschlagen, um einer Waldenschen Umlagerung soviel wie möglich vorzubeugen.

Bei der Bildung des Menthyl-urethans werden nämlich die OH-Bindungen des Diols gespalten und nicht die C-O-Bindungen. Die Atome, welche die Konfiguration bestimmen, werden also in Ruhe gelassen, und dann ist eine Umlagerung sehr unwahrscheinlich.

Ich meine darum, daß Hr. Chr. van Loon wohl als erster diese merkwürdige Umlagerung einwandfrei festgestellt hat. Zwar nehmen Kuhn und Ebel an, daß von den Oxyden, selbst unabhängig von der Konfiguration des Ringes, *cis-trans*-isomere Formen gleich gut denkbar sind. Für das Cyclohexen-oxyd, woran Kuhn und Ebel wohl ausschließlich gedacht haben, ist das, angesichts des beweglichen Sechsrings, obgleich sehr unwahrscheinlich, nicht gänzlich abzulehnen. Für das Cyclopenten-oxyd mit dem unbeweglichen Fünfring ist eine *trans*-Stellung der beiden Wasserstoffatome am Äthylenoxyd-Ring vielleicht „denkbar“, aber doch wohl nicht realisierbar.

Immerhin kann dieser Gedanke experimentell geprüft und als zutreffend erwiesen werden, wenn es gelingt, aus einem aktiven Polymethylen-chlorhydrin-1.2 ein aktives Oxyd darzustellen.

Zweitens ziehen Kuhn und Ebel aus ihrer Untersuchung den Schluß, daß bei der Ringöffnung, wie z. B. bei der Reduktion der Zuckerarten, nun sowohl eine *trans*-Stellung wie eine *cis*-Stellung der entstehenden Gruppen möglich ist. Glücklicherweise ist dieser Schluß viel zu weit gezogen. Was wir in Delft und nun auch Kuhn und Ebel gefunden haben, gilt nur für den Dreiring, weil beim Öffnen dieses Ringes wenigstens eines der Atome, welche die sterische Konfiguration bestimmen, in Mitleidenschaft gezogen wird und eine Umlagerung (nur dann) zu erwarten ist, wenn die Reaktion ein solches Atom berührt<sup>3)</sup>. Bei den größeren Ringen kann das auch eintreten;

<sup>1)</sup> B. 58, 919—932, besonders 921—922 [1925].

<sup>2)</sup> Chr. van Loon, Stereochemie der Cyclopentan- und der Hydrinden-1.2-diole, Doktorarbeit, Juni 1919; J. Böeseken und Chr. van Loon, Verslag. Ak. v. Wetensch. Amsterdam 28, 213—217 [1919]; vergl. auch J. Böeseken und J. v. Giffen, R. 99, 103—106 [1920].

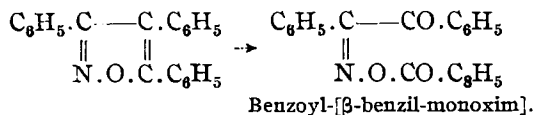
<sup>3)</sup> Es ist vielleicht genauer, von den Bindungen dieser Atome zu sprechen; denn ein Wechsel der Polarität an einer direkt mit diesen Atomen gebundenen Gruppe scheint schon eine Waldensche Umkehrung hervorrufen zu können.

aber diese können auch an anderer Stelle gespalten werden, und das ist bei den Zuckerarten der Fall.

Bei der Oxydation oder Reduktion der Zucker würde man eine Umlagerung erwarten können, wenn die C-O-Bindung am vierten C-Atom ergriffen würde. Hier ist aber das erste C-Atom der Träger der oxydativen und reduktiven Eigenschaften, es wird also die C-O-Bindung an diesem C-Atom geöffnet, und der Galaktose kommt eindeutig (wenigstens wenn man einen Fünfring annimmt), das Symbol III<sup>4)</sup> zu.

Kuhn und Ebel haben Recht, wenn sie sagen, daß der Satz J. Meisenheimers in seiner Arbeit über die Konfigurationsbestimmung der Benzil-oxime<sup>5)</sup>: „Es ist eine selbstverständige Forderung, daß bei der Aufspaltung eines Ringes nur ein Gebilde entstehen kann, das die beiden Sprengstücke in Nachbarstellung enthält“, in dieser allgemeinen Fassung nicht haltbar ist. Unsere Arbeiten haben ergeben, daß das beim Dreiring gewiß nicht selbstverständlich ist. Es schließt aber nicht ein, daß man „ganz allgemein mit der *trans*-Sprengung von Ringen zu rechnen hat“, wie Kuhn und Ebel meinen. Meines Erachtens hat man nur damit zu rechnen, wenn die *trans*-Sprengung stattfindet bei den Atomen, die mit der Lagerung im Raum direkt zu schaffen haben.

So hat J. Meisenheimer vollkommen Recht, dem Benzoyl- $\beta$ -benzil-



monoxim die *syn*-Formel zuzuschreiben, weil bei der Sprengung des Isoxazol-Ringes mittels Ozons usw. nur die C = C-Bindung angegriffen wird und die Bindungen an den Atomen C und N in Ruhe gelassen werden. Sobald diese Bindungen im Spiele sind, wie bei den üblichen Konfigurationsbestimmungen der Oxime mit  $\text{PCl}_5$  oder anderen Säurechloriden, ist das Resultat wertlos. Wir haben hier mit ähnlichen Umständen zu tun wie bei den Zimtsäuren.

Erst die leichte Überführung einer der *o*-Amino-zimtsäuren in Carbostyryl und die Reduktion dieser Aminosäure zur *allo*-Zimtsäure, wobei also niemals die ungesättigten Kohlenstoffatome im Spiele sind, hat den einwandfreien Beweis geliefert, daß diese Säure die *cis*-Konfiguration hat.

Es ist einem glücklichen Zufall zuzuschreiben, daß beim klassischen Beispiele der *cis-trans*-Isomerie die Konfigurationsbestimmung eines der Isomeren, der Maleinsäure, auf einer Fünfringschließung (Sprengung) gegründet war, welche die Doppelbindung unangegriffen läßt. Erst viel später ist in der Bildung dieser Säure bei der Oxydation von Chinon ein neuer absoluter Beweis für die *cis*-Konfiguration gefunden worden.

Ein anderer glücklicher Zufall für van't Hoff's Hypothese war, daß bei der Oxydation mit alkalischer Kaliumpermanganat-Lösung dieser isomeren Säuren quantitativ die „zugehörigen“ Weinsäuren entstanden. Das ist nun nicht vorherzusehen; denn hierbei wird natürlich die Doppelbindung angegriffen, und eine Umlagerung wäre zu erwarten. Ich habe nun bereits bei mehreren ungesättigten Ringsystemen diese Oxydation untersucht und

<sup>4)</sup> vergl. a. a. O., S. 923.

<sup>5)</sup> B. 54, 3206 [1921].

immer ausschließlich oder doch fast quantitativ das *cis*-Diol erhalten. Ich habe hieraus den Schluß gezogen, daß diese Oxydation nicht über das Oxyd geht<sup>6)</sup>, sondern daß sich mutmaßlich ein fünfatomiges Ringsystem mit dreiwertigem Mangan bildet, welches bei diesem Atom gesprengt wird<sup>7)</sup>.

Hr. Walden sagte in seinem schönen Vortrage zum 50 jährigen Jubiläum der Stereochemie in Amsterdam nicht zu Unrecht: „Das Damoklesschwert der sterischen Umlagerungen schwebt über dem Haupte des Chemikers bei seinen Spekulationen über die Konfiguration der Molekeln.“ Ich bin aber davon überzeugt, daß wir durch sinngemäße Untersuchungen, von kritischen Betrachtungen geleitet, dieser schrecklichen Lage entkommen werden.

Schließlich sei es mir gestattet, eine Bemerkung über die Schwingungshypothese der gesättigten Ringsysteme mit mehr als fünf Atomen hinzuzufügen: Die Borsäure- und Aceton-Untersuchungen<sup>8)</sup> in Verein mit früheren Untersuchungen von Stokmann<sup>9)</sup> und späteren von Verkade<sup>10)</sup> über die Verbrennungswärme dieser Systeme haben nun wohl mit Gewißheit ergeben, daß die sechs (sieben) Atome dieser Ringe nicht dauernd in einer Ebene liegen können. Das ist in Übereinstimmung mit der ursprünglichen Hypothese van't Hoff's, daß das Kohlenstoffatom im Schwerpunkt eines regulären Tetraeders liegt und die Affinitäten immer bestrebt sind, einen Winkel von  $109^{\circ} 28'$  miteinander zu bilden.

Wir wissen, wie Sachse<sup>11)</sup>, auf dieser Prämisse fußend, die stabilen Lagerungen der Ringsysteme berechnet, und wie Aschan<sup>12)</sup> die schweren Bedenken von stereochemischer Seite gegen diese Vorstellung beseitigt hat, indem er die Annahme hinzufügte, daß die Atome in den Sechs-(Sieben-usw.)-Ringen beweglich seien und die bei starrer Lage möglichen optischen und anderen Isomeren darum nicht realisierbar sind.

Die Untersuchungen von mir und meinen Schülern haben mich instand gesetzt, diese Vorstellung näher zu präzisieren; aber weil ich dies für die Ringsysteme auch in dieser Zeitschrift auseinander gesetzt habe, kann ich darauf verweisen<sup>13)</sup>. Es kommt also darauf an, daß diese Ringsysteme fortwährend in Bewegung sind, verschiedene Lagerungen im Raum einnehmen, symmetrische und unsymmetrische, aber immer so, daß der Winkel zwischen den Affinitäten  $109^{\circ} 28'$  bleibt. Einer dieser Zustände, der Gleichgewichtszustand — und diesen letzteren kennen wir aus der Lage des Aceton-Gleichgewichts einigermaßen<sup>14)</sup> — wird dabei während längerer Zeit als die anderen eingenommen. Das Molekül ist also in fortwährender wellenartiger und pendelnder Bewegung. Bei den gesättigten Glykolen (und dann natürlich auch bei allen gesättigten Molekülen) sind diese Bewegungen etwas verschieden; die wellenartige Bewegung ist hier eine Drehbewegung geworden.

<sup>6)</sup> Ich habe diese Oxydation auch mit Benzopersäure durchgeführt und, wie ich erwartete, das umgekehrte Resultat erhalten; denn hier wird das Oxyd gebildet.

<sup>7)</sup> R. **41**, 201 [1922]; vergl. auch B. **56**, 2409 [1923].

<sup>8)</sup> R. **40**, 553—567 [1921].

<sup>9)</sup> J. pr. [2] **45**, 475 [1892].

<sup>10)</sup> Handlungen 15. Naturk. en. Geneesk. Congres, Amsterdam, April 1915; vergl. auch Hückel, B. **53**, 643 [1920].

<sup>11)</sup> B. **23**, 1363 [1890]; Ph. Ch. **10**, 228 [1890].

<sup>12)</sup> Acyclische Verbindungen, S. 328—331.

<sup>13)</sup> B. **56**, 2411—2413 [1923].

<sup>14)</sup> P. H. Hermans: Über die Reaktion einiger Glykole mit Aceton, Ph. Ch. **113**, 337—384 [1924].

Wir haben mittels der Borsäure- und Aceton-Methode gezeigt, daß die Hydroxylgruppen der einfachen Glykole eine ungünstige Lage im Raum einnehmen, eine Lage, welche von der Art der anderen Gruppen sehr abhängig ist. Nichtsdestoweniger kann man cyclische Aceton-Verbindungen dieser Glykole darstellen, die Hydroxylgruppen kommen deshalb von Zeit zu Zeit in die gleiche Ebene mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind. Das muß auch so sein; denn sonst würden diese Glykole, deren Gleichgewichtslage unsymmetrisch ist, in optisch aktive Komponenten gespalten werden können.

Die Molekülteile führen also um die einfache Bindung Drehungen aus, wobei der eine Teil sich schneller als der andere Teil oder in umgekehrtem Sinn wie jene bewegt. Dabei wird die Gleichgewichtslage während längerer Zeit als die anderen Lagen eingenommen, und das gibt auch diesen Bewegungen den Charakter von Schwingungen.

In den Betrachtungen über die Molekular-Wärme der mehratomigen Moleküle spielen die vibratorischen Bewegungen eine große Rolle. Man hat über die Art dieser Bewegungen wohl eine Reihe von Vermutungen gemacht; eine klare Vorstellung konnte bis jetzt nicht gewonnen werden. Ich glaube indessen, daß die Untersuchungen über die dissoziierbaren Borsäure-Verbindungen und über die Gleichgewichte zwischen den cyclischen Aceton-Verbindungen und ihren Spaltungsprodukten, wobei wir gefunden haben, daß viele Moleküle, sowohl cyclische wie andere, Bewegungen um eine Gleichgewichtslage herum ausführen, den Weg zu einer solchen klaren Vorstellung zeigen.

Delft, den 18. Mai 1925

## 271. C. Weygand: Über die einfachsten O-Alkyläther des Benzoyl-acetons und über das Methyl-phenyl-isoxazol.

[Aus d. Chem. Laborat. u. d. Laborat. für Angewandte Chemie u. Pharmazie d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 23. Mai 1925.)

Unter der Bruttoformel  $C_{12}H_{14}O_2$  sind im Lexikon der Kohlenstoffverbindungen von M. M. Richter die zwei strukturisomeren O-Äthyläther der beiden möglichen Enol-Formen des Benzoyl-acetons aufgeführt: O-Äthyläther des  $\alpha$ -Oxy- $\gamma$ -keto- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -butens,  $C_6H_5 \cdot C(OC_2H_5) : CH \cdot CO \cdot CH_3$  (I) und O-Äthyläther des  $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -keto- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -butens,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : C(OC_2H_5) \cdot CH_3$  (II). Den ersteren (künftig B-Äther, d. h. Benzoyl-Enol-Äther) haben S. Ruhemann und E. Watson<sup>1)</sup> aus dem Dibromid des Benzal-acetons mit alkohol. Kali, direkt, oder über das Monobrom-benzalacetone, mit etwas Brom-keton verunreinigt, erhalten. Die Struktur dieses Stoffes erhellt eindeutig sowohl aus seiner Bildungsweise als auch aus der glatten Verseifung zu Benzoyl-aceton:  $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot CH_3 \rightarrow C_6H_5 \cdot CH : CBr \cdot CO \cdot CH_3 \rightarrow [C_6H_5 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CHBr \cdot CO \cdot CH_3]$  (III)  $\rightarrow C_6H_5 \cdot C(OC_2H_5) : CH \cdot CO \cdot CH_3 \rightarrow C_6H_5 \cdot C(OH) : CH \cdot CO \cdot CH_3$ . Die Reak-

<sup>1)</sup> Soc. 85, 464 und 1180 [1904].