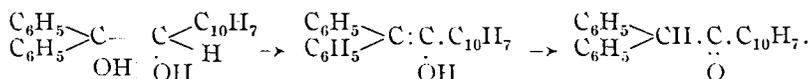


**40. Alex. McKenzie und Walter S. Dennler:**  
**Über die Erhaltung der optischen Aktivität bei der Wasser-Abspaltung aus optisch aktiven Glykolen (I. Mitteilung).**

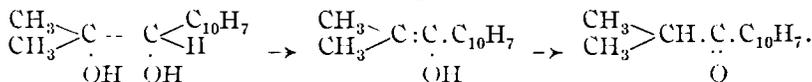
Aus d. Chem. Laborat. d. University College, Dundee, St. Andrews Universität.

(Eingegangen am 2. Dezember 1926.)

In einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> wurde eine Beschreibung der Wasser-Abspaltung aus verschiedenen optisch inaktiven Alkoholen gegeben, die sich von der *racem.*  $\alpha$ -Naphthyl-glykolsäure ableiten. In zwei Fällen hatte die Einwirkung von verd. oder konz. Schwefelsäure zur Bildung von Ketonen geführt, ohne einen Platzwechsel des Kohlenwasserstoff-Radikals nach sich zu ziehen. So gab z. B. das 2- $\alpha$ -Naphthyl-2-oxy-1,1-diphenyl-äthanol-(1) ( $\alpha, \alpha$ -Diphenyl- $\beta$ -[naphthyl-1]-äthylenglykol) das  $\omega, \omega$ -Diphenyl- $\alpha$ -acetonaphthon:

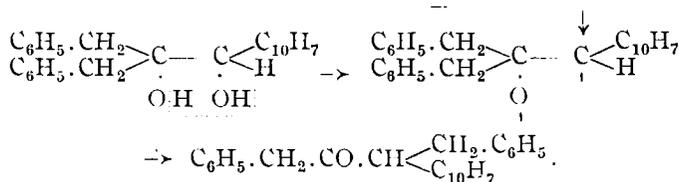


Von den beiden Hydroxylgruppen des Glykols ist hier also die tertiäre die lockerer gebundene, ebenso beim 2- $\alpha$ -Naphthyl-2-oxy-1,1-dimethyl-äthanol-(1) ( $\alpha, \alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -[naphthyl-1]-äthylenglykol), dessen Dehydratation zum Isopropyl- $\alpha$ -naphthyl-keton führt:



Keines der bei Reaktionen dieser Art entstehenden Ketone weist Dissymmetrie auf; dementsprechend können sie auch nicht in optisch-aktiven Formen existieren.

Die Wasser-Abspaltung aus dem 2- $\alpha$ -Naphthyl-2-oxy-1,1-dibenzyl-äthanol-(1) ( $\alpha, \alpha$ -Dibenzyl- $\beta$ -[naphthyl-1]-äthylenglykol) nahm dagegen einen Verlauf, der von dem bei den phenylierten und methylierten Glykolen völlig verschieden war. Das Produkt schien das  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ - $\alpha'$ -naphthyl-aceton zu sein, so daß wir — unter Zugrundelegung der Anschauungen von Meerwein und Tiffeneau — den Verlauf der Reaktion durch das nachstehende Formelbild zum Ausdruck brachten:



Es wurde demnach in diesem Falle angenommen, daß die sekundäre Hydroxylgruppe des Glykols weniger fest gebunden sei als die tertiäre. Auf Grund der mit ihrer schwachen Sättigungs-Kapazität in Zusammenhang stehenden Fähigkeit der Benzylgruppe<sup>2)</sup>, von einer Stelle des Moleküls zu

<sup>1)</sup> McKenzie und Dennler, Journ. chem. Soc. London **129**, 1596 [1926].

<sup>2)</sup> Orzechoff, Bull. Soc. chim. France [4] **25**, 108 [1919]; Tiffeneau und Lévy, ibid. [4] **33**, 759 [1923].

einer anderen hin zu wandern, wurde weiter angenommen, daß eine der beiden Benzylgruppen im Sinne des obigen Schemas ihren Platz gewechselt habe; das auf diesem Wege entstehende Keton mußte dann ein asymmetrisches Kohlenstoff-Atom enthalten und demgemäß befähigt sein, in optisch aktiven Formen zu existieren.

Es war nun von erheblichem Interesse festzustellen, ob die optische Aktivität während der Wanderung eines Kohlenwasserstoff-Radikals erhalten bleiben würde, wenn man das entsprechende optisch aktive Glykol zur Wasser-Abspaltung veranlaßte. Die *racem.*  $\alpha$ -Naphthylglykolsäure wurde dementsprechend in ihre optisch aktiven Komponenten gespalten. Diese Spaltung tritt in äthylalkoholischer Lösung ein, wenn man als Alkaloid das Cinchonin verwendet und die *d*-Säure dann in ihren Methylester verwandelt, der ebenfalls nach rechts dreht. Das aus dem letzteren mit Benzyl-magnesiumchlorid bereitete Glykol erwies sich als linksdrehend; es sei als *l*- bezeichnet, obwohl keine Möglichkeit für einen Wechsel in der Konfiguration während seiner Bildung gegeben ist<sup>3)</sup>. Wurde die Wasser-Abspaltung mit konz. Schwefelsäure vorgenommen, so war das erhaltene Keton optisch inaktiv und identisch mit dem weiter oben erwähnten, aus dem *racem.* Glykol gewonnenen Produkt (l. c.). Verwendete man jedoch verd. Schwefelsäure, so trat keine vollständige Racemisierung ein, und es gelang dann, durch systematisches Umkrystallisieren, das reine optisch aktive *l*- $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -benzyl- $\gamma$ - $\alpha'$ -naphthyl-aceton zu gewinnen. Trotz der molekularen Umlagerung, die mit der Bildung dieses Ketons verknüpft ist, war die optische Aktivität mithin erhalten geblieben; die Konfiguration des entstandenen Ketons muß allerdings offen bleiben, da die Möglichkeit einer intramolekularen Waldenschen Umkehrung<sup>4)</sup> gegeben ist. Das Keton kann natürlich die gleiche Konfiguration besitzen, wie das Glykol und die entsprechende Glykolsäure, doch kann auch das Gegenteil der Fall sein.

Das *l*-Keton, das eine aromatische Gruppe in direkter Verbindung mit dem asymmetrischen Kohlenstoff-Atom enthält und außerdem ein direkt mit dem asymmetrischen Kohlenstoff-Atom verbundenes Wasserstoff-Atom aufweist, das in  $\alpha$ -Stellung zur Carbonylgruppe steht<sup>5)</sup>, erleidet vollständige Racemisierung, wenn man zu seiner alkohol. Lösung eine Spur alkohol. Kali hinzufügt. Es handelt sich hierbei um ein erstes Beispiel dafür, daß die  $\alpha$ -Naphthylgruppe eine ähnliche Wirkung auszuüben vermag wie der Phenylrest, wenn die Racemisation durch Natriumäthylat eingeleitet wird. Auch durch konz. Schwefelsäure wird das *l*-Keton racemisiert.

Mit der Wasser-Abspaltung aus anderen optisch aktiven Glykolen sind wir bereits beschäftigt.

### Beschreibung der Versuche.

Spaltung der  $\alpha$ -Naphthylglykolsäure in die optisch aktiven Komponenten.

Wir berichten zunächst über den typischen Verlauf einer solchen Spaltung: 20 g einer  $\alpha$ -Naphthylglykolsäure (1 Mol.), die durch Einwirkung von

<sup>3)</sup> Die Bezeichnungen *d*- und *l*- beziehen sich an allen Stellen dieser Abhandlung lediglich auf das Vorzeichen der Drehung und sollen dementsprechend keine konfigurativen Beziehungen zum Ausdruck bringen.

<sup>4)</sup> McKenzie, Roger und Wills, Journ. chem. Soc. London **129**, 779 [1926].

<sup>5)</sup> McKenzie und Smith, B. **58**, 891 [1925].

Chloral auf  $\alpha$ -Naphthyl-magnesiumbromid dargestellt worden war, lösten wir in 800 ccm rektifiziertem Alkohol, gaben dann zu der siedenden Lösung 15 g ( $1/2$  Mol.) Cinchonin allmählich hinzu und kochten, bis die Gesamtmenge der Base in Lösung gegangen war. Beim Abkühlen setzte dann eine Kristallisation von Nadeln ein; nach dem Stehen über Nacht im Eiskasten hatten sich 17 g des Salzes abgeschieden. Das letztere wurde 3-mal aus rektifiziertem Spiritus umgelöst, wobei man das Fortschreiten der Spaltung durch eine polarimetrische Prüfung der Säuren kontrollierte, die sich bei der Zerlegung der Salze in den aufeinander folgenden Mutterlaugen ergaben; hierbei wurden in den etwa 2-proz. alkohol. Lösungen die Werte  $[\alpha]_D^{20} = +175^{\circ}$ ,  $+179^{\circ}$  und  $+182^{\circ}$  beobachtet. Obwohl dann das Alkaloid-Salz (12 g) noch nicht völlig rein war, wurde es mit verd. Schwefelsäure zerlegt und die Säure mit Äther extrahiert. Letztere wurde hiernach 3-mal aus Benzol umkristallisiert, bis ein Wert für das spez. Drehungsvermögen erreicht war, der sich beim weiteren Umkristallisieren nicht mehr änderte. Die Ausbeute an reiner Säure betrug 5.5 g.

Die *d*- $\alpha$ -Naphthyl-glykolsäure,  $C_{10}H_7 \cdot CH(OH) \cdot COOH$ , scheidet sich aus Benzol in Blättchen ab, aus Wasser dagegen in rhombischen Tafeln. Sie schmilzt bei  $124-125^{\circ}$ , während das *racem.* Isomere sich bei  $98.5-99.5^{\circ}$  verflüssigt.

$C_{12}H_{10}O_3$ . Ber. C 71.3, H 5.0. Gef. C 71.5, H 5.0.

Trägt man eine Spur der Säure in konz. Schwefelsäure ein, so tritt eine blaue Färbung auf.

Die spez. Drehung wurde zunächst in Wasser bestimmt:

$$l = 2, c = 1.203, \alpha_D^{14} = +3.89^{\circ}, [\alpha]_D^{14} = +162^{\circ}.$$

In Äthylalkohol wurde beobachtet:

$$l = 2, c = 2.0416, \alpha_D^{14} = +7.92^{\circ}, [\alpha]_D^{14} = +194^{\circ}.$$

In äthylalkoholischer Lösung (bei  $c = 2.028$  und  $l = 2$ ) zeigt sich eine beträchtliche Rotationsdispersion:

|                           |                     |                     |                      |                      |
|---------------------------|---------------------|---------------------|----------------------|----------------------|
| $\lambda$ . . . . .       | 6563                | 5461                | 4861                 | 4358                 |
| $\alpha^{13}$ . . . . .   | + 5.92 <sup>0</sup> | + 9.31 <sup>0</sup> | + 12.51 <sup>0</sup> | + 15.78 <sup>0</sup> |
| $[\alpha]^{13}$ . . . . . | + 146 <sup>0</sup>  | + 230 <sup>0</sup>  | + 308 <sup>0</sup>   | + 389 <sup>0</sup> . |

0.381 g der *d*-Säure wurden in 5 ccm wässriger, 0.8754-n. Kalilauge gelöst und die Lösung dann durch Hinzufügen von Wasser zu 25 ccm aufgefüllt. Das  $\alpha_D$  war hiernach (bei  $l = 2$ ) + 3.45<sup>0</sup>; dieser Wert änderte sich nicht, als die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur 50 Stdn. stehen blieb.

Einwirkung von Benzyl-magnesiumchlorid auf den *d*- $\alpha$ -Naphthyl-glykolsäure-methylester.

Der Ester siedet unter 36 mm Druck bei  $230-232^{\circ}$ .

$C_{18}H_{12}O_3$ . Ber. C 72.2, H 5.6. Gef. C 72.3, H 5.7.

Die spez. Drehung wurde in Aceton bestimmt bei  $c = 1.5816$  und  $l = 2$ .

|                           |                     |                     |                     |                     |                      |
|---------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------|
| $\lambda$ . . . . .       | 6563                | 5893                | 5461                | 4861                | 4358                 |
| $\alpha^{16}$ . . . . .   | + 3.64 <sup>0</sup> | + 4.62 <sup>0</sup> | + 5.55 <sup>0</sup> | + 7.51 <sup>0</sup> | + 10.1 <sup>0</sup>  |
| $[\alpha]^{16}$ . . . . . | + 115 <sup>0</sup>  | + 146 <sup>0</sup>  | + 175 <sup>0</sup>  | + 237 <sup>0</sup>  | + 319 <sup>0</sup> . |

Eine ätherische Lösung von 13.2 g dieses Esters wurde dann im Verlauf von 30 Min. allmählich zu dem aus 36.5 g Benzylchlorid dargestellten Grignard-Reagens hinzugefügt. Hierbei schied sich ein dicker, weißer Niederschlag ab. Dann wurde das Gemisch noch 8 Stdn. erwärmt und schließ-

lich mit Eis und verd. Schwefelsäure zerlegt. Hierbei blieben 5.5 g Glykol ungelöst, die abfiltriert wurden. Nachdem der Äther aus der ätherischen Schicht entfernt war, wurde das gleichzeitig entstandene Dibenzyl durch Waschen mit leichtem Petroläther (Sdp. 80–100°), in welchem das Glykol nur sehr wenig löslich ist, entfernt. Die Gesamtausbeute an rohem Glykol betrug 10.5 g. Nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol wurden 10 g reines Glykol erhalten, dessen Drehungsvermögen sich bei weiterem Umkrystallisieren nicht mehr änderte.

*l*-2- $\alpha$ -Naphthyl-2-oxy-1.1-dibenzyl-äthanol-(I) ( $\alpha, \alpha$ -Dibenzyl- $\beta$ -[naphthyl-1]-äthylenglykol),  $(C_6H_5.CH_2)_2C(OH).CH(OH).C_{10}H_7$ ,

scheidet sich aus Äthylalkohol in zu Rosetten gruppierten Nadeln ab, die bei 195–196° schmelzen (das *racem.* Glykol wird bei 174–175° flüssig). Mit konz. Schwefelsäure gibt es eine purpurne Färbung. In kaltem Äthylalkohol und leichtem Petroläther ist es wenig löslich; mäßig löslich ist es in Äther und Benzol, leicht löslich in Aceton, Essigester und Chloroform.

$C_{26}H_{24}O_2$ . Ber. C 84.8, H 6.6. Gef. C 85.0, H 6.5.

Die Lösung in Aceton dreht nach links:

$l = 2, c = 1.6212, \alpha_D^{16} = -2.53^\circ, [\alpha]_D^{16} = -78^\circ$ .

|                           |         |         |         |         |
|---------------------------|---------|---------|---------|---------|
| $\lambda$ . . . . .       | 6563    | 5461    | 4861    | 4358    |
| $\alpha^{16}$ . . . . .   | — 2.01° | — 3.25° | — 4.29° | — 5.55° |
| $[\alpha]^{16}$ . . . . . | — 62°   | — 100°  | — 132°  | — 171°. |

Wasser-Abspaltung aus dem *l*-2- $\alpha$ -Naphthyl-2-oxy-1.1-dibenzyl-äthanol-(I).

a) Mittels konz. Schwefelsäure: 2 g optisch aktives Glykol wurden unter Umrühren im Verlauf von 30 Min. in 45 g konz. Schwefelsäure eingetragen. Nach 2 Stdn. wurde das Gemisch auf Eis gegossen, wobei die ursprünglich purpurrote Farbe der Lösung verschwand. Das abgeschiedene Öl wurde mit Äther extrahiert, der beim allmählichen Eindampfen 0.5 g eines festen Körpers absetzte, welcher sich als unangegriffen gebliebenes Glykol zu erkennen gab. Das ätherische Filtrat wurde hiernach zur Trockne eingedampft und dann das gesamte Produkt, einschl. der 0.5 g, nochmals mit Schwefelsäure wie oben behandelt. Das Öl, welches durch Extrahieren mit Äther und darauf folgendes Verdampfen der Äther-Lösung gewonnen war, wurde aus Äthylalkohol umkrystallisiert. Hierbei schied sich *racem.*  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -benzyl- $\gamma$ - $\alpha'$ -naphthyl-aceton in Nadeln vom Schmp. 58.5–59.5° ab. Die Identität dieses Ketons wurde durch Mischen mit einem analog aus optisch inaktivem Glykol gewonnenen Präparat und Bestimmen des Schmelzpunktes festgestellt, der keine Depression erkennen ließ. In dem Produkt war irgend welches aktive Keton nicht vorhanden, da sich die Aceton-Lösung als vollkommen optisch inaktiv erwies.

b) Mittels verd. Schwefelsäure: Ein Gemisch von optisch aktivem Glykol (6 g), Wasser (50 ccm) und konz. Schwefelsäure (70 g) wurde 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde das bernsteingelbe Öl mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und der Äther vertrieben. Das Produkt bestand aus prismatischen Krystallen (4.5 g), die sich schon im Aussehen von denen des Glykols unterschieden.

Die Drehung wurde in Aceton bestimmt:

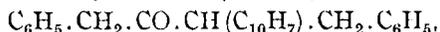
$$l = 1, c = 1.63, \alpha_D = -0.53^0, [\alpha]_D = -32.5^0.$$

Nach 2 weiteren Krystallisationen aus Alkohol war die Drehung in Aceton-Lösung größer geworden:

$$l = 1, c = 1.666, \alpha_D = -1.13^0, [\alpha]_D = -68^0.$$

Die so erhaltenen 3.2 g wurden nunmehr noch 6-mal aus leichtem Petroläther (Sdp. 60-80°) umkrystallisiert, wobei sich schließlich ein optisch reines Keton mit dem  $[\alpha]_D = -278^0$  ergab. Ausbeute 0.5 g.

*l*- $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -benzyl- $\gamma$ - $\alpha'$ -naphthyl-aceton,



scheidet sich aus leichtem Petroläther in Prismen vom Schmp. 78° ab. Es ist gut löslich in Äther und Aceton, aber nur spärlich löslich in leichtem Petroläther und Äthylalkohol. Konz. Schwefelsäure gibt mit Spuren dieses Ketons nur eine schwach bräunliche Färbung.



Die Darstellung des Ketons wurde dann noch mit 5 g Glykol, 40 ccm Wasser und 50 g konz. Schwefelsäure durchgeführt und zum Schluß mit 10 g Glykol unter ähnlichen Bedingungen wiederholt.

Das Keton wurde polarimetrisch in Aceton untersucht; für  $l = 1$  und  $c = 1.552$  ergab sich:

|                           |         |         |         |         |
|---------------------------|---------|---------|---------|---------|
| $\lambda$ . . . . .       | 6563    | 5893    | 5461    | 4861    |
| $\alpha^{16}$ . . . . .   | - 3.33° | - 4.31° | - 5.47° | - 7.5°  |
| $[\alpha]^{16}$ . . . . . | - 215°  | - 278°  | - 352°  | - 483°. |

Racemisierung des optisch aktiven Ketons.

a) Durch konz. Schwefelsäure: 0.3 g *l*- $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -benzyl- $\gamma$ - $\alpha'$ -naphthyl-aceton wurden mit 30 ccm konz. Schwefelsäure verrieben und dann 4 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt. Hierauf wurde das Gemisch auf Eis ausgegossen und das sich abscheidende Öl mit Äther extrahiert. Schon nach 1-maligem Umlösen aus leichtem Petroläther bestand das Produkt praktisch vollständig aus dem *racem.* Keton, da die optische Drehung nur noch sehr gering war, nämlich  $\alpha_D = -0.08^0$  für  $c = 1.176$  und  $l = 1$ .

b) Durch alkoholisches Kali: Die spez. Drehung des aktiven Ketons wurde in Äthylalkohol bestimmt, der unmittelbar vor seiner Verwendung über frisch gebrannten Kalk destilliert worden war:

$$l = 2, c = 0.5187, \alpha_D^{16} = -3.38^0, [\alpha]_D^{16} = -326^0.$$

Diese Drehung änderte sich nicht, als die alkohol. Lösung 22 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen wurde.

Dann wurden 3 Tropfen (0.12 ccm) 0.4487-n. alkohol. Kali zu der Lösung des Ketons, die zu der obigen Bestimmung gedient hatte, hinzugefügt. Die Racemisierung machte bei ungefähr 16° nur langsame Fortschritte, wurde aber schließlich vollständig. Das allmähliche Fortschreiten des Prozesses ist aus der nachstehenden Tabelle zu entnehmen:

| Stunden nach<br>Zugabe des Alkalis | $\alpha_D$          | Stunden nach<br>Zugabe des Alkalis | $\alpha_D$          |
|------------------------------------|---------------------|------------------------------------|---------------------|
| 1                                  | --3.33 <sup>0</sup> | 71                                 | --0.67 <sup>0</sup> |
| 4                                  | --3.17 <sup>0</sup> | 78                                 | --0.60 <sup>0</sup> |
| 6                                  | --2.91 <sup>0</sup> | 100                                | --0.40 <sup>0</sup> |
| 23                                 | --1.92 <sup>0</sup> | 143                                | --0.17 <sup>0</sup> |
| 26                                 | --1.79 <sup>0</sup> | 151                                | --0.13 <sup>0</sup> |
| 30                                 | --1.65 <sup>0</sup> | 167                                | --0.08 <sup>0</sup> |
| 47                                 | --1.14 <sup>0</sup> | 191                                | --0.03 <sup>0</sup> |
| 50                                 | --1.05 <sup>0</sup> | 216                                | --0.00 <sup>0</sup> |
| 54                                 | --0.98 <sup>0</sup> |                                    |                     |

Nachdem die Racemisierung zum Abschluß gekommen war, wurde das Keton aus der alkohol. Lösung isoliert und seine Identität mit dem *racem.*  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -benzyl- $\gamma$ - $\alpha'$ -naphthyl-aceton festgestellt.

Die Verfasser möchten auch an dieser Stelle dem Department of Scientific and Industrial Research für die ihnen gewährte Beihilfe ihren Dank aussprechen.

#### 41. Richard Falck und Walter Haag: Der Lignin- und der Cellulose-Abbau des Holzes, zwei verschiedene Zersetzungsprozesse durch holz-bewohnende Fadenpilze.

[Aus d. Mykolog. Inst. d. Forstl. Hochschule Hann.-Münden.]

(Eingegangen am 12. November 1926.)

Über den Chemismus der Holz-Zersetzung durch die holz-zerstörenden Pilze, denen gegenüber die als Cellulose-Zersetzer bekannt gewordenen Bakterien in der Natur nur eine untergeordnete Bedeutung haben, ist bisher Sichereres nicht mitgeteilt worden. Hartig<sup>1)</sup> hat nachgewiesen, daß das von holz-zerstörenden Pilzen angegriffene Holz Blaufärbung mit Chlorzink-Jod-Lösung zeigt, was auf freie Cellulose hindeutet. Hartig spricht den Pilzen Fermente zu, welche er für diese Erscheinung verantwortlich macht. Czapek<sup>2)</sup> glaubt in der Holzsubstanz eine äther-artige Verbindung zwischen der Cellulose und einem von ihm Hadromal benannten Körper nachgewiesen zu haben, welchen er als Träger der „Lignin-Reaktionen“ (z. B. mit Phloroglucin-Salzsäure) anspricht. Die holz-bewohnenden Pilze, insbesondere *Merulius lacrymans*, sollen ein Enzym, die Hadromase, besitzen, welche die äther-artige Verbindung aufspaltet und die Cellulose für weitere Umwandlungen freigibt, während das Hadromal mit Alkohol oder Benzol extrahierbar sei. Die Spaltung sei indessen nicht quantitativ, denn es könne auch hochgradig zersetztem Holze nicht alles Hadromal durch Extraktion entzogen werden. Ein zweites Enzym der Pilze, die Cytase, löse die freigemachte Cellulose auf.

<sup>1)</sup> R. Hartig, Über die sogen. Lignin-Reaktionen des Holzes. Ztschr. physiol. Chem. 27, 141 (1899) (zit. nach Czapek).

<sup>2)</sup> Czapek, Zur Biologie der holz-bewohnenden Pilze. Ber. Dtsch. Botan. Ges. 1899, 166; ders., Biochemie der Pflanzen, Bd. I, S. 690ff., III. Aufl., Jena 1922, Verl. Gust. Fischer.