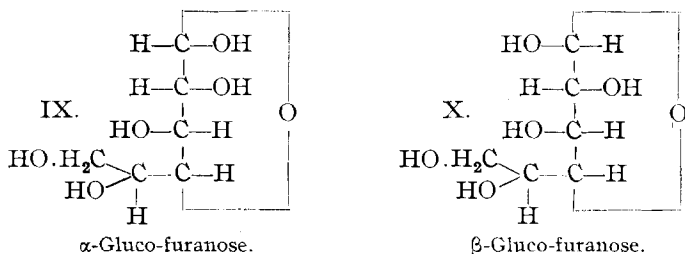


ist in der leichten Bildung der Fischerschen Anhydro-glucose 3.6) aus Derivaten der Monoaceton-glucose<sup>3)</sup> zu erblicken.

Schließlich seien noch die neuen Projektionsformeln IX und X der beiden möglichen mutameren Formen der Gluco-furanose mitgeteilt.



### 308. O. Lutz: Über die Synthese optisch aktiver substituierter Asparagine (II. Mittel.).

[Aus d. Laborat. für Landwirte u. Mediziner d. Lettländ. Universität zu Riga.]  
(Eingegangen am 6. Juni 1929.)

In der vorigen Abhandlung<sup>1)</sup> habe ich nachgewiesen, daß bei der Einwirkung von aromatischen Aminen auf das β-Monamid der links-Brom-bernsteinsäure substituierte optisch aktive Asparagine entstehen. Sie zeigen mit starken Säuren Linksdrehung, die mit der Säure-Menge ansteigt, mit Basen Rechtsdrehung, die sich ebenfalls bis zu einer gewissen Grenze mit deren Menge vermehrt.

Wir haben die zweifachen Übergänge: vom gewöhnlichen *l*-Asparagin<sup>2)</sup> zum *l*-Brom-bernsteinsäure-monamid und von diesem zu Asparaginen, die am asymmetrischen Kohlenstoff einen aromatischen Substituenten enthalten. Die Frage der stereochemischen Art der Übergänge von der *l*-Reihe zur *d*-Reihe soll in dieser Arbeit nicht näher berührt werden, ebenso wenig die, welche der beiden Reaktionen mit solchem Übergang verknüpft ist. Es soll nur konstatiert werden, daß das Ausgangsmaterial der Linksreihe angehört und das Endmaterial der Rechtsreihe, daß also eine optische Umkehrung stattgefunden hat, während bei Übergängen von der freien *l*-Asparaginsäure über die *l*-Brom-bernsteinsäure zu Asparaginsäuren mit aromatischen Substituenten am asymmetrischen Kohlenstoffatom eine solche Umkehrung nicht statthat.

Konfigurations-Bestimmungen sind seit der Entdeckung der optischen Umkehrung durch P. Walden<sup>3)</sup> von den verschiedensten Forschern gemacht worden<sup>4)</sup>, besonders auch in neuester Zeit, um neugewonnene Produkte oder auch schon bekannte der Rechts- oder Linksreihe zuzuteilen. Hervor-

<sup>3)</sup> H. Ohle und Dickhäuser, B. 58, 2603 [1925]; H. Ohle, L. v. Vargha und H. Erlbach, B. 61, 1211 [1928]. <sup>1)</sup> B. 62, 1879 [1929].

<sup>2)</sup> vergl. K. Freudenberg und F. Rhino, B. 57, 1550—1551 [1924].

<sup>3)</sup> B. 29, 133 [1896].

<sup>4)</sup> vergl. auch E. Fischer, A. 381, 123 [1911]. 386, 374 [1912], 394, 350 [1912]; P. Walden, Journ. Chim. Phys. 9, 160 [1911]; Alex. McKenzie und Mitarbeiter, Journ. chem. Soc. London 93, 811 [1908], 95,777 [1909], 97, 121 [1910], 97, 1355 [1910] usw.

zuheben sind die Arbeiten von Karl Freudenberg und Mitarbeitern<sup>5)</sup>, von P. Karrer und Mitarbeitern<sup>6)</sup>, Kuhn und Wagner-Jauregg<sup>7)</sup>, G. W. Clough<sup>8)</sup> und anderen. Im vorliegenden Fall handelt es sich um den Vergleich zweier Asparagin-Arten, dem natürlichen *l*-Asparagin und den künstlich dargestellten substituierten Asparaginen. Einen optischen Kreisprozeß nach P. Waldens Beispiel darzustellen, schien schwierig, besonders in der letzten Phase der Rückverwandlung der substituierten Asparagine zum einfachen Asparagin. Auch könnten hierbei neue Umkehrungen eintreten, da am asymmetrischen Kohlenstoffatom neue Eingriffe nötig wären. Dagegen eignet sich eine graphische Methode, die ich schon vor längerer Zeit<sup>9)</sup> anwandte, um die Zugehörigkeit der natürlichen Asparaginsäure, der natürlichen Glutaminsäure, des natürlichen Tyrosins und zweier im Laboratorium gewonnenen Aminosäuren, der Anilino- und der *p*-Toluidino-bernsteinsäure, zur gleichen Drehungsreihe nachzuweisen.

Man nimmt bestimmte, für eine Untersuchungsreihe immer gleichbleibende Mengen des entsprechenden Asparagins und bestimmt, wenn möglich, das Drehvermögen in reinem Wasser. Sodann fügt man genau bestimmte ansteigende Mengen Salz- oder Schwefelsäure einerseits und Natriumhydroxyd-Lösung andererseits zu den einzelnen Proben und konstatiert jedesmal das Drehvermögen mit möglicher Genauigkeit. Man erhält hierbei stetig an- oder absteigende Zahlen für das spezifische Drehvermögen. Aus ihnen und den zugehörigen Säure- oder Alkali-Zahlen konstruiert man in einer weiter unten beschriebenen Weise Drehkurven. Ihr Verlauf läßt Schlüsse auf die Zugehörigkeit zur Rechtsreihe oder zur Linksreihe zu.

Geprüft wurden derart zunächst das gewöhnliche *links*-Asparagin, als Ausgangsmaterial, dann die aus ihm erhaltenen *d*-Anilino-, *d-m*-Toluidino-, *d-p*-Toluidino- und *d-p*-Phenetidino-bernsteinsäuremonamide.

### Beschreibung der Versuche.

Als Standardkörper und Ausgangsmaterial diente das natürliche *links*-Asparagin, das zur Reinigung mehrmals umkrystallisiert wurde. Seine Rotationskurve wird durch Fig. 1 dargestellt und in folgender Weise erhalten: Man wägt zunächst eine Asparagin-Menge ab, welche  $\frac{1}{10}$  Molekulargewicht im Liter, berechnet auf 25 ccm, entspricht, also 0.3750 g. Zu derartigen Portionen gibt man wechselnde, genau bestimmte Mengen Natriumhydroxyd-Lösung oder Salzsäure, füllt zu 25 ccm auf und bestimmt im Polarisationsapparat die Drehungsgröße. Sie wird in üblicher Weise auf die spezifische Drehung umgerechnet.

<sup>5)</sup> B. 47, 2027 [1914], 55, 1339 [1922], 56, 193 [1923], 57, 1547 [1924], 58, 148 [1925], 58, 1753 [1925], 60, 2447 [1927], 61, 1083 [1928].

<sup>6)</sup> Helv. chim. Acta 2, 436 [1919], 3, 244 [1920], 6, 411, 457 [1923], 9, 301 [1926] u. a.

<sup>7)</sup> B. 61, 504 [1928].

<sup>8)</sup> Journ. chem. Soc. London 113, 526 [1918].

<sup>9)</sup> Festschrift zum fünfzigjährigen Jubiläum d. Rigaschen Polytechn. Instituts 1862—1912, S. 83 [1912] (W. H. Häcker, Riga).

Zur Darstellung der Drehkurve trägt man die Drehwerte rechts und links von der Ordinate auf, je nachdem sie positiv oder negativ sind. Als Ordinaten dienen für die einzelnen Bestimmungen die hinzugefügten Moleküle Salzsäure oder Natriumhydroxyd-Lösung. Die ersten werden nach oben von der Abszisse, die anderen nach unten von ihr aufgetragen. Hat man z. B. den Drehwert für 10 Mol. Salzsäure zu  $+28.3^{\circ}$  gefunden, so sucht man zunächst, auf der Ordinate, nach oben gehend, die Stelle 10 und dann, von ihr nach rechts streichend, den Drehwert  $+28.3^{\circ}$  auf. Die derart erhaltenen Punkte werden fixiert und durch eine Kurve verbunden, die Drehkurve.

Mit Salzsäure erhält man derart bis zu 2 Mol. stark ansteigende, von da an bis zu 30 Mol. schwächer sich vermehrende Rechtsdrehung. Das Asparagin ist in wäßriger  $m/_{10}$ -Lösung schwach linksdrehend ( $-5.3^{\circ}$ ). Mit Natriumhydroxyd-Lösung erhält man, bis etwa zu 1 Mol., Vermehrung der Linksdrehung. Diese wird dann bei weiterer Erhöhung der Alkali-Menge wieder kleiner bis etwa 10 Mol. Natriumhydroxyd und bleibt dann weiterhin konstant.

Die Rohrlänge  $l$  für die Versuche beträgt 2 dcm. Die Konzentration der Asparagin-Lösung ist 1.5. Die Temperatur beträgt  $20^{\circ}$ , wie bei allen Versuchen dieser Abhandlung. Man erhält die folgenden Drehwerte:

Tabelle I.

$m/_{10}$ -Asparagin liefert $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 5.3^{\circ}$ .					
$m/_{10}$	„	+0.1 Mol.	Natriumhydroxyd	gibt	$[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 5.3^{\circ}$ .
$m/_{10}$	„	+0.5 „	„	„	„ $-7.3^{\circ}$ .
$m/_{10}$	„	+1.0 „	„	„	„ $-9.3^{\circ}$ .
$m/_{10}$	„	+2.0 „	„	„	„ $-9.3^{\circ}$ .
$m/_{10}$	„	+4.0 „	„	„	„ $-8.6^{\circ}$ .
$m/_{10}$	„	+10.0 „	„	„	„ $-7.3^{\circ}$ .
$m/_{10}$	„	+30.0 „	„	„	„ $-7.0^{\circ}$ .
$m/_{10}$ -Asparagin +0.1 Mol. Salzsäure gibt $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 2.0^{\circ}$ .					
$m/_{10}$	„	+1.0 „	„	„	„ $+20.0^{\circ}$ .
$m/_{10}$	„	+2.0 „	„	„	„ $+25.3^{\circ}$ .
$m/_{10}$	„	+3.0 „	„	„	„ $+27.3^{\circ}$ .
$m/_{10}$	„	+10.0 „	„	„	„ $+28.3^{\circ}$ .
$m/_{10}$	„	+30.0 „	„	„	„ $+30.0^{\circ}$ .

Drehkurve des *links*-Asparagins (vergl. Drehkurve 1).

Besonders charakteristisch erscheint der Teil der Kurve, der mit Salzsäure im positiven Abschnitt gewonnen ist. Zum besseren Vergleich mit den dargestellten *rechts*-Asparaginen ist die entsprechende Kurve des *d*-Aminobernsteinsäure-monamids als Spiegelbild seines Antipoden, des natürlichen *l*-Asparagins, punktiert gezeichnet.

*d*-Anilino-bernsteinsäure-monamid<sup>1)</sup>. Die Bedingungen bei der Bestimmung der Drehwerte sind die gleichen wie oben. Nur wurde mit  $m/_{20}$ -Substanzmengen für jede Portion gearbeitet also: 0.2600 g in 25 ccm. In reinem Wasser konnte keine Bestimmung bei  $20^{\circ}$  gemacht werden, da sich alle Asparagine mit aromatischer Komponente nur wenig in ihm lösen.

<sup>1)</sup> vergl. Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 48, 1884 [1916?].

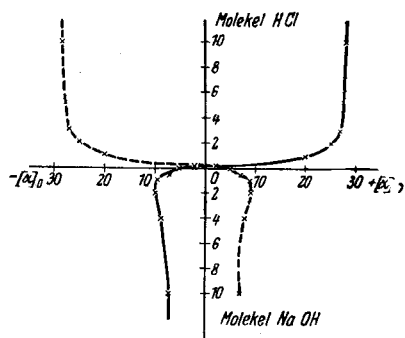


Fig. 1.

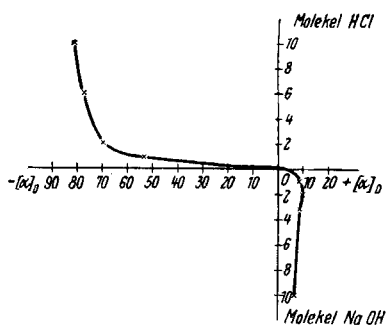


Fig. 2.

Tabelle II.

$m/_{20}$	<i>d</i> -Anilino-bernsteinsäure-monamid	+1 Mol. NaOH	$[\alpha]_D$	+8.6°
$m/_{20}$	"	+2 "	"	+10.0°
$m/_{20}$	"	+3 "	"	+8.6°
$m/_{20}$	"	+10 "	"	+6.5°
$m/_{20}$	"	+1 Mol. Salzsäure	$[\alpha]_D$	-53.0°
$m/_{20}$	"	+2 "	"	-70.2°
$m/_{20}$	"	+4 "	"	-77.5°
$m/_{20}$	"	+10 "	"	-80.7°

Drehkurve des *d*-Anilino-bernsteinsäure-monamids  
(vgl. Drehkurve 2).

Ein Vergleich mit der gestrichelten Drehkurve des *d*-Asparagins zeigt ohne weiteres die Zugehörigkeit des aus *l*-Brom-bernsteinsäure-monamid und Anilin erhaltenen Anilino-bernsteinsäure-monamids zur Rechtsreihe, wenn man das natürliche *l*-Asparagin als zur Linksreihe gehörig betrachtet.

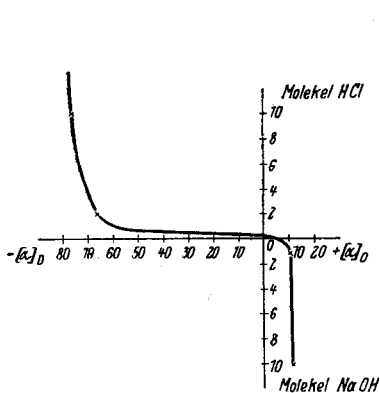


Fig. 3.

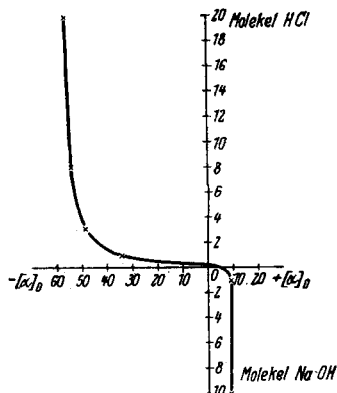


Fig. 4.

*d*-*m*-Toluidino-bernsteinsäure-monamid. Die Drehkurve dieser Verbindung wurde unter den gleichen Bedingungen ermittelt, wie die des Anilino-bernsteinsäure-monamids und ist ihr sehr ähnlich. Der mit steigenden Mengen Schwefelsäure ermittelte Teil zeigt ansteigende Linksdrehung; mit

Natriumhydroxyd-Lösung erhält man, bis zu 2 Mol., ansteigende Rechtsdrehung. Gearbeitet wurde mit  $m/_{20}$ -Lösungen bei  $20^{\circ}$ . Man löste also 0.2775 g des substituierten Asparagins im 25-ccm-Kölbchen unter Hinzugabe ansteigender Mengen Base oder Säure.  $c = 1.11$ ;  $l = 2$ .

Tabelle III.

$m/_{20}$ - <i>d-m</i> -Toluidino-bernsteinsäure-monamid	+ 1 Mol. Natriumhydr.	$[\alpha]_D$	+ 11.2 <sup>0</sup> ,
$m/_{20}$ „ „ „ „ „ „	+ 10 „ „ „ „		+ 11.7 <sup>0</sup> ,
$m/_{20}$ „ „ „ „ „ „	+ 2 „ Salzsäure		— 66.6 <sup>0</sup> ,
$m/_{20}$ „ „ „ „ „ „	+ 10 „ „ „ „		— 76.5 <sup>0</sup> ,
$m/_{20}$ „ „ „ „ „ „	+ 20 „ „ „ „		— 78.8 <sup>0</sup>

Drehkurve des *d-m*-Toluidino-bernsteinsäure-monamids (vergl. Drehkurve 3).

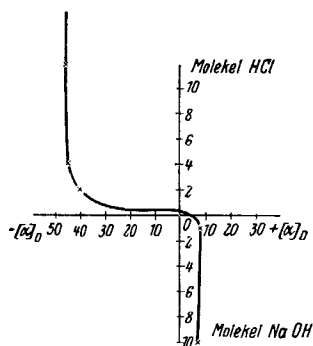


Fig. 5.

Auch diese Kurve zeigt, daß das entsprechende Asparagin der entgegengesetzten Reihe angehört, als das *l*-Asparagin. Es hat also auch hier eine Umkehrung stattgefunden bei den Übergängen *l*-Asparagin → Brom-bernsteinsäure-monamid → *d-m*-Toluidino-bernsteinsäure-monamid.

*d-p*-Toluidino-bernsteinsäure-monamid. Die Drehkurve 4 dieses Amids zeigt den gleichen Verlauf, wie die der beiden voranstehenden mit aromatischen Aminen. Gearbeitet wurde gleichfalls mit  $m/_{20}$ -Lösungen bei  $20^{\circ}$ , also mit 0.2775 g in 25 ccm. Das spezifische Drehvermögen ist für Salzsäure bedeutend geringer als in den beiden vorhergehenden Fällen.  $c = 1.11$ ;  $l = 2$ .

Tabelle IV.

$m/_{20}$ - <i>d-p</i> -Toluidino-bernsteinsäure-monamid	+ 1 Mol. Natriumhydr.;	$[\alpha]_D$	+ 9.4 <sup>0</sup> ,
$m/_{20}$ „ „ „ „ „ „	+ 10 „ „ „ „		+ 8.1 <sup>0</sup> ,
$m/_{20}$ „ „ „ „ „ „	+ 1 „ Salzsäure		— 34.2 <sup>0</sup> ,
$m/_{20}$ „ „ „ „ „ „	+ 3 „ „ „ „		— 48.6 <sup>0</sup> ,
$m/_{20}$ „ „ „ „ „ „	+ 8 „ „ „ „		— 53.1 <sup>0</sup> ,
$m/_{20}$ „ „ „ „ „ „	+ 20 „ „ „ „		— 55.8 <sup>0</sup> ,

*d-p*-Phenetidino-bernsteinsäure-monamid (vgl. Drehkurve 5).

Von den weiteren dargestellten *rechts*-Asparaginen ist dieses letzte Beispiel zur Darstellung der Drehkurve gewählt worden, weil es nur in geringem Maße von Licht und Luft verändert wird und daher gut zu polarisieren ist. Für eine  $m/_{20}$ -Lösung hat man 0.3152 g in 25 ccm zu lösen, wobei sich  $c$  zu 1.26 berechnet.  $l = 2$  und  $T = 20^{\circ}$ .

Tabelle V.

1 Mol. Amid :	1 Mol. Natriumhydroxyd liefert	$[\alpha]_D$	+ 7.9 <sup>0</sup> ,
1 „ „ :	10 „ „ „ „		+ 6.7 <sup>0</sup> ,
1 „ „ :	2 „ Salzsäure		— 40.4 <sup>0</sup> ,
1 „ „ :	4 „ „ „		— 44.4 <sup>0</sup> ,
1 „ „ :	10 „ „ „		— 46.0 <sup>0</sup> ,
1 „ „ :	20 „ „ „		— 46.6 <sup>0</sup> .

Die noch übrigen, in der ersten Abhandlung und früher beschriebenen Asparagine wurden durchweg durch einige charakteristische Drehungs-Bestimmungen geprüft. Bei allen wurde dasselbe Verhalten gefunden, wie in den soeben ausführlicher behandelten vier Fällen.

Riga, den 3. Juni 1929.

### 309. Fritz Mayer und Alfred Mombour: Über die Einwirkung von Phenylsenföl auf Phenole.

(Eingegangen am 15. Juni 1929.)

P. Karrer und Ernst Weiß beschreiben in einer jüngst erschienenen Arbeit<sup>1)</sup> die Einwirkung von Senfölen auf mehrwertige Phenole. Wir hatten im Jahre 1925 derartige Versuche<sup>2)</sup> ausgeführt, um festzustellen, ob die erhaltenen Verbindungen OH.R.CS.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> etwa als Kuppelungs-Komponenten in dem Gebiet der „Azofarbstoffe auf der Faser“ Bedeutung gewinnen könnten. Die Versuche blieben unabgeschlossen, wir wollen aber heute darüber berichten.

Die Kondensationen wurden in zwei Reihen durchgeführt, und zwar einmal nach der Gattermannschen Methode<sup>3)</sup> mit Hilfe von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff-Lösung und ferner nach der Hoeschischen Methode<sup>4)</sup> mit Chlorzink und Salzsäure in ätherischer Lösung, wie auch Karrer und Weiß gearbeitet haben. Die Kondensation von Phenol, wie auch von Resorcin mit Phenylsenföl ergab je ein Reaktionsprodukt nach beiden Methoden.

#### Beschreibung der Versuche.

Zu 9.4 g Phenol und 13.5 g Phenylsenföl, in 10 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst, wurden 10 g Aluminiumchlorid gegeben; das Reaktionsgemisch blieb über Nacht stehen und wurde dann mit Eis und Wasser zersetzt. Der Rückstand wurde aus Eisessig umkrystallisiert; man erhält nadel-förmige Krystalle vom Schmp. 164–165<sup>0</sup>; Ausbeute 8 g (35% d. Th.). Die gleiche Verbindung wurde erhalten, wenn man in eine Lösung von 9.4 g Phenol und 13.5 g Phenylsenföl in 25 ccm Äther nach Zugabe von 2 g geschmolzenem Chlorzink 2 Stdn. Chlorwasserstoff einleitete. Nach 12-stdg. Stehen wurde mit wenig Wasser durchgeschüttelt, der Äther verdampft und der Rückstand wie oben aus Eisessig umkrystallisiert. Schmp. 163<sup>0</sup>, Misch-Schmp. mit obiger Verbindung 164<sup>0</sup>.

0.1144 g Sbst.: 0.2851 g CO<sub>2</sub>, 0.0495 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>NOS (229.2). Ber. C 68.09, H 4.84, Gef. C 67.99, H 4.84.

4.5 g der Verbindung vom Schmp. 163–164<sup>0</sup> wurden mit 20 ccm 10-proz. Soda-Lösung 6 Stdn. im zugeschmolzenen Rohr auf 160<sup>0</sup> erhitzt. Die Reaktionsflüssigkeit wurde mit Salzsäure angesäuert, wobei Schwefelwasserstoff entwich. Die Lösung wurde vom Niederschlag getrennt und

1) Helv. chim. Acta **12**, 554 [1929].

2) Alfred Mombour, Dissertat., Frankfurt a. M. 1926.

3) B. **25**, 3525, 3528 [1892].

4) B. **48**, 1122 [1915].