

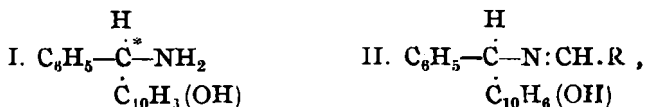
## 128. Mario Betti: Zerlegung von racemischen Aldehyden in ihre optischen Antipoden.

[Aus d. Institut für Allgemein. Chemie d. Universität Bologna.]

(Eingegangen am 26. Februar 1930.)

Versuche, racemische Aldehyde „direkt“ in ihre optischen Komponenten zu spalten, sind in der Literatur schon wiederholt beschrieben<sup>1)</sup>, doch haben nach den Feststellungen anderer Forscher<sup>2)</sup> die verschiedenen, in Vorschlag gebrachten Methoden nur geringe praktische Bedeutung. Offenbar war auch eine leichte, sichere und allgemein anwendbare Methode noch nicht aufgefunden, als vor einigen Jahren J. v. Braun und W. Haensel<sup>3)</sup> ein Interesse daran hatten, sich für ihre Arbeiten über „Geruch und molekulare Asymmetrie“ durch Zerlegung racemischer Aldehyde und Ketone ein einwandfreies Material zu verschaffen, aber darauf verzichteten, da, wie sie selbst sagen, „die Möglichkeiten der Zerlegung eines racemischen Aldehyds oder Ketons in seine aktiven Bestandteile so gering sind, daß die Aussicht, hier das Ziel zu erreichen, praktisch gleich null ist“<sup>4)</sup>.

Eine Methode zur direkten Spaltung racemischer Aldehyde, die nach den bisherigen Versuchen allgemeiner Durchführbarkeit fähig sein dürfte, besteht in der Verwendung von 1-[ $\alpha$ -Amino-benzyl]-naphthol-2 ([2-Oxy-naphthyl-1]-phenyl-amino-methan) (I), das man rein und in guter



Ausbeute<sup>5)</sup> aus leicht zugänglichen Produkten, nämlich  $\beta$ -Naphthol, Benzaldehyd und Ammoniak, erhalten und durch Weinsäure bequem in seine optischen Komponenten zerlegen kann<sup>6)</sup>. Die Verbindung weist ein starkes Drehungsvermögen auf, und ihr asymmetrisches Kohlenstoffatom haftet unmittelbar an der mit den Aldehyden reagierenden Gruppe. Wegen dieser Eigenschaften ist die Verbindung bereits früher von mir<sup>7)</sup> als besonders geeignet zur Spaltung von Aldehyden empfohlen und auch schon in einigen Fällen zu diesem Zweck benutzt worden<sup>8)</sup>. Sie gibt mit Aldehyden leicht zu reinigende und gut krystallisierende Verbindungen vom Typus II, wobei R.CH: der Aldehyd-Rest ist, aus denen man mit Säuren den Aldehyd wieder in Freiheit setzen kann.

In der vorliegenden Mitteilung berichten wir über die optische Spaltung des *p*-Methoxy-hydratropaaldehyds (Mitbearbeitet von Pietro Pratesi).

Der Aldehyd  $\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CHO}$  wurde nach der Methode von Bougault<sup>9)</sup> durch Oxydation von Anethol mit Quecksilberoxyd und Jod

<sup>1)</sup> B. 36, 976, 1192 [1903], 38, 866 [1905]. Journ. chem. Soc. London 87, 722 [1905], 97, 405 [1910].

<sup>2)</sup> B. 38, 870 [1905]; Journ. chem. Soc. London 87, 723 [1905], 97, 406 [1910].

<sup>3)</sup> B. 59, 1999 [1926].

<sup>4)</sup> Über die Spaltung eines Ketons, des Benzoins, vergl. Journ. chem. Soc. London 1928, 2483.

<sup>5)</sup> M. Betti, Gazz. chim. Ital. 31, I 384 [1901]; Organic Syntheses 9, 60 [1929].

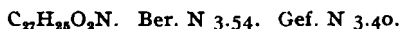
<sup>6)</sup> M. Betti, Gazz. chim. Ital. 36, II 392 [1906].

<sup>7)</sup> M. Betti, Gazz. chim. Ital. 36, II 669 [1906].

<sup>8)</sup> Vorläufige Mitteil. vergl. Giorn. Chim. ind. appl. 11, 503 [1929].

<sup>9)</sup> Ann. Chim. Phys. [7] 25, 483 [1902].

hergestellt und zeigte den Sdp.<sub>760</sub> 255°. Zur Spaltung des Aldehyds in seine optischen Komponenten wurden 42 g [2-Oxy-naphthyl-1]-phenyl-aminomethan in 1340 ccm lauwarmem 95-proz. Alkohol gelöst und 27.7 g des in wenig Alkohol gelösten Aldehyds zugesetzt. Schon nach einigen Stunden begann das Kondensationsprodukt, sich als farbloser, krystallinischer Niederschlag abzuscheiden, der nach Verlauf eines Tages filtriert, mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet wurde. So wurden 53 g einer offenbar noch nicht optisch reinen Verbindung erhalten, da die Hälfte der theoretischen Menge nur 33.35 g hätte sein müssen. Nach wiederholtem Extrahieren mit siedendem Alkohol blieb schließlich das Drehungsvermögen des nicht gelösten Anteils konstant. Die Verbindung schmilzt bei 120°, ist wenig (zu nur 5%) löslich in Alkohol, sehr leicht aber in Benzol.



$$[\alpha]_D = +43.1^\circ \text{ (in Benzol, } l = 2, c = 2.028).$$

Linksdrehender Aldehyd: Die eben beschriebene Verbindung wurde durch Erhitzen mit einer 10-proz. Oxalsäure-Lösung und Wasserdampf-Destillation hydrolysiert. Der in das Destillat übergegangene Aldehyd wurde mit Äther extrahiert und nach dem Abdampfen des Äthers rein erhalten.

$$[\alpha]_D^T = -2.45^\circ \text{ (in Chloroform, } l = 1, c = 26.844). \quad [M]_D = -4.02^\circ.$$

Das löslichere Aldehyd-imid-Derivat wurde aus den alkohol. Mutterlaugen des vorigen Versuches erhalten. Es scheidet sich als farblose, krystallinische Substanz aus; Schmp. 120°, leicht löslich in Alkohol und Benzol.

$$[\alpha]_D = +40.3^\circ \text{ (in Benzol, } l = 2, c = 2.007).$$

Der rechtsdrehende Aldehyd wurde aus der eben beschriebenen Verbindung unter denselben Versuchs-Bedingungen wie der linksdrehende Aldehyd gewonnen:

$$[\alpha]_D = +2.52^\circ \text{ (in Chloroform, } l = 1, c = 4.75). \quad [M]_D = +4.13^\circ.$$

Es sind Versuche im Gange, Butyrchloral, Glycerinaldehyd, Citronellal usw. optisch zu spalten; diese Versuche sollen nach verschiedenen Richtungen hin ausgearbeitet werden.

## 129. G. v. Frank und H. Mendrzyk:

### Über ein krystallisiertes Produkt aus Cellulose-zimtsäure-ester<sup>1)</sup>.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoff-Chemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 26. Februar 1930.)

Die noch wenig untersuchten Zimtsäure-ester der Cellulose erschienen uns eines näheren Studiums wert, da wir annahmen, daß die Gegenwart des Zimtsäure-Restes Krystallisations-Erscheinungen besonders begünstigen würde. Während es bisher nicht gelang, primäres Cellulose-cinnamat zur Krystallisation zu bringen, konnten wir aus diesem in der Tat krystallisierende Abbauprodukte erhalten.

Cellulose-tricinnamat kann man leicht durch Einwirkung von Zimtsäurechlorid und Pyridin auf Cellulose<sup>2)</sup> gewinnen. Der auf

<sup>1)</sup> Dissertat. H. Mendrzyk, Universität Berlin, 1930.

<sup>2)</sup> Zur technischen Darstellung von Cellulose-cinnamat wird im Engl. Pat. Nr. 289853 vom 1. V. 28 von der Kodak Ltd. die Einwirkung von Zimtsäure, Chlor-essigsäure-anhydrid und Magnesiumperchlorat auf Cellulose vorgeschlagen.