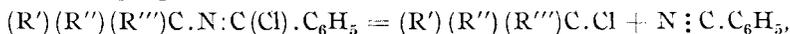


**139. Julius v. Braun und Erich Friehmelt:  
Abbau optisch-aktiver Carbonsäuren mit Stickstoffwasserstoffsäure  
und Schwefelsäure.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 1. April 1933.)

Jones und Wallis<sup>1)</sup>, sowie Wallis und Nage<sup>2)</sup> haben in letzter Zeit am Beispiel der rechtsdrehenden Methyl-benzyl-essigsäure,  $(C_6H_5 \cdot CH_2)(CH_3)CH \cdot CO_2H$ , in sehr interessanter Weise gezeigt, daß bei einer optisch-aktiven Carbonsäure, deren Carboxylgruppe an einem asymmetrischen Kohlenstoffatom sitzt, sowohl der Hofmannsche Brom-Alkali-Abbau des Amids, als auch die Curtiusche thermische Spaltung des Azids zum optisch-aktiven Anin führt, und zwar handelt es sich zweifellos um ein optisch einheitliches Amin, da es auf beiden, so verschiedenen Wegen mit gleichem Drehwert entsteht. Mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit kann man wohl aus diesem Grunde auch annehmen, daß im Amin  $(C_6H_5 \cdot CH_2)(CH_3)CH \cdot NH_2$  die Konfiguration der Ausgangssäure und nicht die entgegengesetzte, durch eine Waldensche Umlagerung erzeugte vorliegt; welchem Umstand man es aber zu verdanken hat, daß der Rest  $(C_6H_5 \cdot CH_2)(CH_3)CH-$ , dessen Wanderung in dem Zwischenprodukt  $(C_6H_5 \cdot CH_2)(CH_3)CH \cdot CO \cdot N <$  vom C zum N anzunehmen ist, seine Konfiguration intakt erhält, ist nicht sicher zu sagen: die Annahme, daß etwa dieser Rest nach der Loslösung vom C so schnell an den N gebunden wird, daß er keine Zeit zur konfigurativen Änderung findet<sup>3)</sup>, ist im Grunde nur eine Umschreibung und keine Erklärung, und der Vorgang ist optisch merkwürdig verschieden von einem formal recht ähnlichen Vorgang:



den wir am Beispiel verschiedener optisch-aktiver Amine in den letzten Jahren studiert haben: selbst unter schonenden Bedingungen tritt stets Racemisierung ein, die aber ausbleibt, sobald das aktive C-Atom um eine Stelle weiter vom N-Atom abrückt.

Die Frage des Überganges optisch-aktiver Säuren in optisch aktive Amine war wichtig für die von uns in den letzten Jahren begonnenen Versuche über Konfigurations-Verhältnisse in der Terpen-Reihe<sup>4)</sup>, und wir traten daher der Frage nahe, ob das von den amerikanischen Forschern erzielte Resultat auch erhalten wird, wenn man zum Abbau der Säuren eine dritte, in der Ausführung einfache, in der Ausbeute in der Regel sehr günstige, aber energisch wirkende Reagenzien benutzende Methode verwendet: die Methode von K. F. Schmidt, die sich freier Stickstoffwasserstoffsäure und konz. Schwefelsäure bedient<sup>5)</sup>: auch sie führt über ein sich hinterher umlagerndes Zwischenprodukt  $R \cdot CO \cdot N <$ .

Am Beispiel der rechtsdrehenden Benzyl-methyl-essigsäure, die wir — ganz wie die amerikanischen Forscher — aus der inaktiven Säure mit Hilfe des Chininsalzes nach Kipping und Hunter<sup>6)</sup> rein gewannen, konnten

<sup>1)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 169 [1926].

<sup>2)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 2787 [1931].

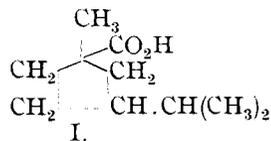
<sup>3)</sup> Jones u. Wallis, l. c.; vergl. ferner Schlenk u. Bergmann, Lehrbuch d. organ. Chemie, S. 203. <sup>4)</sup> B. **62**, 1050, 1301, 2585 [1929], **64**, 2617 [1931].

<sup>5)</sup> vergl. J. v. Braun, A. **490**, 125 [1931].

<sup>6)</sup> Journ. chem. Soc. London **83**, 1105 [1903].

wir die Frage leicht beantworten. 5.5 g Säure wurden in 8 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelöst, bei  $40-42^\circ$  tropfenweise mit 1.3 Mol. 10-proz. chloroformischer  $\text{N}_3\text{H}$  versetzt, nach dem Aufhören der  $\text{N}_2$ -Entwicklung auf Eis gegossen, das Chloroform abgetrieben, nach dem Alkalisich-machen die Base mit Wasserdampf abdestilliert und das mit  $\text{HCl}$  neutralisierte Destillat im Vak. eingedampft. Das trockne, analysen-reine Salz (fast 4 g = 73% d. Th.) zeigte den richtigen Schmp.  $146^\circ$  und eine Drehung, die wie bei den amerikanischen Forschern von der Konzentration abhängig war und bei ähnlicher Konzentration sich deckte (z. B.  $[\alpha]_D^{21} = +16.10^\circ$  bei  $p = 4.863\%$ , gegenüber  $+16.6^\circ$  von Jones und Wallis bei  $p = 4.8\%$ ).

Als zweites Beispiel zogen wir das aus der Fencholsäure (I) erhaltliche Fenchelylamin ( $\text{NH}_2$  statt  $\text{CO}_2\text{H}$ ) heran. Wallach hat es schon vor längerer Zeit<sup>7)</sup> nach der Brom-Alkali-Methode in optisch-aktiver Form erhalten, ohne die Frage zu diskutieren, ob darin wohl noch die beiden asymmetrischen C-Atome der Fencholsäure, das die  $\text{CH}_3$ - und das die  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe tragende, oder nur das letztere enthalten sind. Die bei der Benzylmethyl-essigsäure erhaltenen Resultate lassen wohl keinen Zweifel, daß das Amin beide Asymmetrie-Zentren noch enthält. Die Wiederholung des Wallachschen Versuchs lieferte uns nun aus *d*-Fenchon über das Fencholsäure-amid das unter 11 mm bei  $59^\circ$  siedende Fenchelylamin, dessen bei  $170^\circ$  schmelzendes Chlorhydrat in  $\text{H}_2\text{O}$ -Lösung bei einem Gehalt von 18.5%  $[\alpha]_D^{20} = +2.76^\circ$  zeigte (bei Wallach betrug  $[\alpha]_D^{20} = +2.95^\circ$  bei  $p = 18.51\%$ ), und der ganz wie oben durchgeführte  $\text{N}_3\text{H}-\text{SO}_4\text{H}_2$ -Abbau lieferte ein gleich siedendes Amin, dessen auch bei  $170^\circ$  schmelzendes Chlorhydrat in 18.54-proz. wäßriger Lösung  $[\alpha]_D^{20} = +2.7^\circ$  besaß. Die leicht ausführbare  $\text{N}_3\text{H}-\text{H}_2\text{SO}_4$ -Abbaumethode kann also bei optisch-aktiven Säuren voll und ganz die Brom-Alkali- und die Azid-Methode ersetzen.



#### 140. F. Wessely, L. Kornfeld und F. Lechner: Über die Synthese von Daidzein und von 7-Oxy-4'-methoxy-isoflavin.

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 5. April 1933.)

Eine soeben erschienene Arbeit von W. Baker, R. Robinson und N. M. Simpson<sup>1)</sup> über die Synthese des Daidzeins veranlaßt uns, die Ergebnisse von Versuchen bekanntzugeben, die schon seit längerer Zeit abgeschlossen sind<sup>2)</sup>, und die wir im Zusammenhang mit den Untersuchungen über das Ononin<sup>3)</sup> angestellt hatten. Wir haben sowohl das Daidzein (I) als auch das Isoflavin II nach der Methode von Späth und Lederer<sup>4)</sup> aus den Ketonen III<sup>5)</sup> bzw. IV<sup>6)</sup> durch Kondensation mit Natrium

<sup>1)</sup> A. **369**, 80 [1909].

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. London **1933**, 274.

<sup>3)</sup> Dissertat. F. Lechner, April 1932; Dissertat. L. Kornfeld, Juli 1932.

<sup>4)</sup> F. Wessely, F. Lechner, Monatsh. Chem. **57**, 399 [1931].

<sup>5)</sup> B. **63**, 743 [1930].

<sup>6)</sup> Wir verdanken dieses Hrn. Prof. E. Späth. Dissertat. K. Schlösser, Sept. 1930.

<sup>7)</sup> Baker, Eastwood, Journ. chem. Soc. London **1929**, 2902.