

Die Darstellung des Äthylierungsproduktes des Tolu-alloxazins wird an anderer Stelle eingehend beschrieben werden. Das benutzte Präparat war 2-mal aus verd. Essigsäure umkrystallisiert worden. Es schmolz nach vorangehender Dunkel-färbung bei 325<sup>o</sup> unt. Zers.

Das Oxy-chinoxalin-carbonsäure-ureid war nach der Vorschrift von O. Hinsberg<sup>18)</sup> dargestellt und durch Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt worden. Es schmolz bei 260—261<sup>o</sup>.

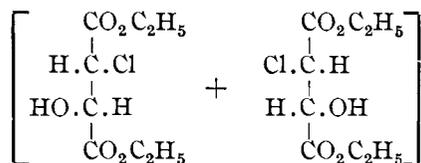
Anmerkungen bei der Korrektur: Das zu den vorstehenden Versuchen u. a. benutzte Äthylierungsprodukt des Tolu-alloxazins ist nach Beobachtungen, die wir an einem später dargestellten und durch Krystallisation fraktionierten Präparat gemacht haben, nicht ganz einheitlich. Außer dem überwiegend darin enthaltenen 7-Methyl-9-äthyl-alloxazin scheint noch eine C-ärmere Verbindung zugegen zu sein.

### 266. V. Anna Rao und P. C. Guha: Untersuchungen über die Waldensche Umkehrung, III. Mitteil.: Umwandlung von *meso*-Weinsäure in eine optisch aktive Form unter asymmetrischen Bedingungen.

[Aus d. Indian Institute of Science, Dept. of Organic Chemistry, Bangalore, Indien.]

(Eingegangen am 19. Juni 1934.)

Im allgemeinen nimmt man an, daß organische Verbindungen, die asymmetrische Zentren in ihrem Molekül enthalten, aber durch innere Kompensation inaktiv wirken, nicht in die aktiven Enantiomeren umgewandelt werden können. In der chemischen Literatur ist auch kein Versuch, eine solche Umwandlung zu bewirken, erwähnt. Wir hielten es für möglich, eine optisch aktive Verbindung zu gewinnen, falls es gelänge, in einer innerkompensierten Verbindung auf irgend eine Weise die Anordnung der mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom verknüpften Atome oder Gruppen zu verändern. Aber jede dieser unter normalen Versuchs-Bedingungen bewirkten Veränderungen, durch die die innere Kompensation gestört werden kann, läuft darauf hinaus, daß beide, die *d*- und *l*-Form gebildet werden und somit ein *racem*. Produkt entsteht. In Übereinstimmung damit fanden wir, daß *meso*-Weinsäure-äthylester durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid<sup>1)</sup> *d*, *l*-β-Chlor-äpfelsäure-äthylester ergibt:

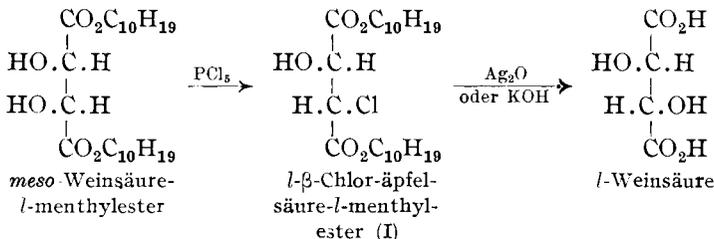


Um diese Schwierigkeit zu überwinden, nahmen wir uns vor, die Waldensche Umkehrung bei der *meso*-Weinsäure unter asymmetrischen Bedingungen zu untersuchen. Wenn anstatt des Äthylesters optisch aktive Ester-Gruppen eingeführt würden, konnten wir hoffen, daß sich unter dem Einfluß dieser optisch aktiven Ester-Gruppen ein Überschuß

<sup>1)</sup> Anna Rao u. Guha, B. 67, 741 [1934].

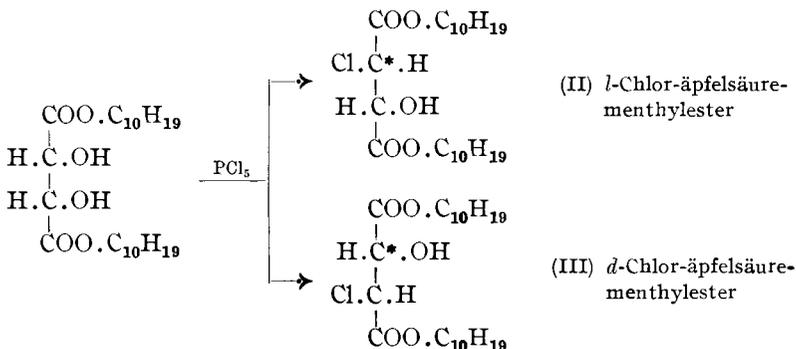
eines der beiden Antipoden bilden würde, aus dem dann nach Entfernung der Ester-Gruppen ein aktives Produkt entstehen sollte.

Eine experimentelle Verwirklichung dieser Annahme ist jetzt erfolgt. Als Ausgangsmaterial wurden bei diesen Untersuchungen *meso*-Weinsäure-*l*-menthylester und -*d*-bornylester gewählt. Die Halogenierung wurde immer mittels Phosphorpentachlorids und die Hydroxylierung mittels Silberoxyds oder alkohol. Kalis ausgeführt. Es ergab sich, daß während der Hydroxylierung gleichzeitig die Ester-Gruppen abgespalten werden, und daß beim *meso*-Weinsäure-*l*-menthylester das Endprodukt eine geringe Menge *l*-Weinsäure liefert nach der Gleichung:



Beim Bornylester jedoch zeigte das Endprodukt keine optische Aktivität. Die Verbindung I wurde identifiziert durch Reduktion in alkohol. Lösung mittels eines Aluminium-Quecksilber-Paares und Hydrolyse des Reduktionsproduktes mittels Kalis, wobei eine linksdrehende Säure erhalten wurde. Die einzige, theoretisch mögliche, optisch aktive Säure, die bei diesem Prozeß gebildet werden kann, ist Äpfelsäure.

Es sei in diesem Zusammenhang erwähnt, daß nur ein einziges Beispiel bekannt ist, wo es durch Anwendung einer ähnlichen Methode Shimomura und Cohen<sup>2)</sup> gelang, durch Einwirkung von Thionylchlorid oder Phosphorpentachlorid auf *racem.* Mandelsäure-*l*-menthylester aktive Phenyl-chlor-essigsäure zu erhalten. McKenzie und Smith<sup>3)</sup> haben eine Erklärung gegeben, die in diesem Fall die Reaktion im Lichte einer „Verschiebungs-Racemisation“ („displacement racemisation“)<sup>4)</sup> betrachtet. Dieselbe Erklärung scheint im vorliegenden Fall, nämlich bei der Bildung des *l*- $\beta$ -Chlor-äpfelsäure-menthylesters anwendbar zu sein:



<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. London **119**, 1816 [1921].

<sup>3)</sup> Journ. chem. Soc. London **123**, 1962 [1923].

<sup>4)</sup> In ihrer Erklärung haben sie angenommen, daß die aktiven Ester-Gruppen die Richtung der Reaktion nicht beeinflussen.

Da die beiden Hydroxylgruppen gleichartig angeordnet sind, erfolgt Substitution (gemäß II) an dem mit einem Sternchen bezeichneten asymmetrischen Kohlenstoffatom und ebenfalls an dem anderen asymmetrischen Kohlenstoffatom der *meso*-Weinsäure (wie in III) in gleichem Verhältnis. Da indessen solche Substitutions-Prozesse immer mit einer Racemisation verbunden sind, so erleiden die so entstandenen *l*- und *d*-Verbindungen eine partielle Racemisation, wobei der Unterschied in deren Geschwindigkeit zum Überwiegen des *l*- $\beta$ -Chlor-äpfelsäure-menthylesters im Endprodukt führt.

Indessen läßt sich bei der Unsicherheit darüber, ob bei der Waldenschen Umkehrung die aktiven Ester-Gruppen Einfluß auf die Richtung der Reaktion haben oder nicht, und auch, weil ein Einblick in die Halogenierungs-Produkte des *meso*-Weinsäure-menthylesters wegen der Gegenwart von zwei asymmetrischen Zentren und zwei Hydroxyl-Gruppen, was verschiedene Möglichkeiten zuläßt, weit größere Schwierigkeiten bietet, als beim *d,l*-Mandelsäure-menthylester, noch nicht abschließend sagen, ob die obige Erklärung vollständig oder befriedigend ist.

Die Waldensche Umkehrung ist somit zum erstenmal an einer innerkompensierten Verbindung unter asymmetrischen Bedingungen untersucht worden, wobei ein aktives Isomeres erhalten wurde, und die Ergebnisse zeigen, daß es möglich ist, *l*-Weinsäure aus der *d*-Weinsäure über das Monochlor-Derivat zu gewinnen, was bekanntlich anderweitig nicht gelangt<sup>5)</sup>.

### Beschreibung der Versuche.

Halogenierung von *meso*-Weinsäure-*l*-menthylester<sup>6)</sup> mittels Phosphorpentachlorids: Bildung von *l*- $\beta$ -Chlor-äpfelsäure-menthylester.

Der *meso*-Weinsäure-*l*-menthylester wurde nach der Methode von Patterson und Kaye<sup>7)</sup> hergestellt, wobei in einer geringfügigen Modifikation das nicht angegriffene Menthol nicht durch Destillation unter vermindertem Druck, sondern durch Dampf-Destillation entfernt wurde. Die so erhaltene halb feste Masse konnte aus keinem Lösungsmittel umkrystallisiert werden<sup>8)</sup>.

Das Phosphorpentachlorid (32 g) wurde zu dem in Chloroform (100 g) gelösten Menthylester (27 g) hinzugefügt. Wir ließen die Reaktion zuerst bei Laboratoriums-Temperatur gehen; als ihre Heftigkeit nachließ, wurde das Reaktions-Gemisch etwa 6 Std. auf 55–60° erhitzt, worauf die Umsetzung beendet war. Die nach dem Verjagen des Chloroforms zurückgebliebene ölige Masse wurde durch Zusatz von Wasser unter Eis-Kühlung vom POCl<sub>3</sub> befreit. Der Chloroform-Extrakt der entstandenen öligen Masse wurde mit Wasser und Natriumcarbonat-Lösung und dann wieder mit Wasser geschüttelt. Die getrocknete Chloroform-Lösung lieferte bei der Destillation das rohe halogenierte Produkt (16 g), das unter 11 mm Druck bei 89° (Sdp.<sub>684</sub> 186°) als farblose, ölige Flüssigkeit übergang:  $d^{20.4} = 0.9145$ ;  $[\alpha]_D^{21} = -18.73^0$ .

C<sub>24</sub>H<sub>41</sub>O<sub>5</sub>Cl. Ber. C 64.94, H 9.25. Gef. C 64.92, H 8.51.

<sup>5)</sup> Anna Rao u. Guha, l. c. S. 743.

<sup>6)</sup> Die zu diesen Versuchen benutzte *meso*-Weinsäure war von Schering-Kahlbaum bezogen, weiter gereinigt und als frei von den *d*-, *l*- und *d,l*-Abarten befunden worden.

<sup>7)</sup> Journ. chem. Soc. London **91**, 707 [1907].

<sup>8)</sup> Der *d,l-meso*-Weinsäure-menthylester wurde nach dieser Methode in Form prismatischer Nadeln (Schmp. 90–91° nach dem Umkrystallisieren aus Methanol) erhalten.

### Hydroxylierung des *l*- $\beta$ -Chlor-äpfelsäure-menthylesters durch alkohol. Kali.

Ein Gemisch der unreinen Chlor-Verbindung (10 g) und  $n/2$  alkohol. Kali (70 ccm) wurde etwa 36 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur gehalten, dann mit Essigsäure neutralisiert und unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit Wasser extrahiert und der wäßrige Auszug zur Entfernung der letzten Spuren Menthol 10-mal mit Chloroform ausgeschüttelt. Aus der zurückbleibenden wäßrigen Schicht wurde die Weinsäure als Bleisalz (2.3 g) ausgefällt, das nach wiederholtem Auswaschen mit Chloroform in Wasser suspendiert und durch 3-stdg. Einleiten von Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Die filtrierte Lösung wurde nach Entfernung des  $H_2S$  durch Kochen bis auf 25 ccm eingedampft, worauf sie im 2-dm-Rohr eine Drehung von  $-0.16^{\circ}$  zeigte, die bei Zusatz von Ammoniummolybdat (0.2 g) auf  $-0.26^{\circ}$  anstieg. Eine Reihe von unter genau den gleichen Bedingungen ausgeführten Versuchen ergab ein Produkt, das eine Drehung von  $-0.18^{\circ}$  aufwies.

Zum entscheidenden Beweis, daß die Drehung nicht dem Menthol zugeschrieben ist, wurde das Ausgangsmaterial (*meso*-Weinsäure-*l*-menthylester) mit alkohol. Kali unter gleichen Bedingungen hydrolysiert; die wie oben erhaltene freie Säure zeigte in diesem Falle absolut keine optische Aktivität.

### Hydroxylierung von *l*- $\beta$ -Chlor-äpfelsäure-menthylester durch Silberoxyd.

Der unreine, in Alkohol (70 ccm) gelöste *l*-Chlor-äpfelsäure-menthylester (5 g) wurde zu einer wäßrigen Suspension von frisch gefälltem Silberoxyd (aus 2 g Silbernitrat) hinzugefügt und das Gemisch 4 Stdn. zum Sieden erhitzt. Dann wurde filtriert und der Alkohol durch Destillation entfernt. Die zurückbleibende wäßrige Lösung wurde mit Natriumhydroxyd neutralisiert und mehrmals mit Chloroform ausgewaschen. Aus diesem wurde das Bleitartrat (1.8 g) ausgefällt, mit Chloroform ausgewaschen und die freie Säure wie gewöhnlich mit Hilfe von Schwefelwasserstoff gewonnen. Die auf 25 ccm aufgefüllte Lösung zeigte nach dem Einengen eine Drehung von  $-0.14^{\circ}$  im 2-dm-Rohr.

### Reduktion von *l*- $\beta$ -Chlor-äpfelsäure-menthylester.

Die reine, nochmals destillierte, in Alkohol (25 ccm) gelöste Chlorverbindung (2 g) wurde reduziert durch Suspendieren eines frisch hergestellten Aluminium-Quecksilber-Paares (5 g) unter Zusatz eines Tropfens Schwefelsäure in der Lösung. Nach 24 Stdn. wurde filtriert und das Filtrat einen weiteren Tag unter Zusatz von Ätzkali (2 g) sich selbst überlassen. Dann wurde mit Essigsäure neutralisiert, zur Trockne gedampft, in wenig Wasser gelöst und 10-mal mit Chloroform extrahiert. Das aus der wäßrigen Lösung ausgefallte Bleisalz (1.6 g) ergab bei der üblichen Behandlung mit Schwefelwasserstoff die freie Säure. Die wäßrige Lösung dieser Säure wurde nach Zusatz normaler Lösungen von Uranyl nitrat und Kaliumhydroxyd (1 ccm von jeder) mit Wasser auf 25 ccm aufgefüllt, worauf sie im 2-dm-Rohr eine Drehung von  $-0.13^{\circ}$  zeigte.

Darstellung von *d-meso*-Weinsäure-dibornylester.

Durch ein auf 120–130° gehaltenes Gemisch von entwässelter *meso*-Weinsäure (20 g) und *d*-Borneol (70 g) wurde 48 Stdn. ununterbrochen trocknes Salzsäuregas geleitet, wobei man das sublimierte Borneol dann und wann durch Abschaben und Umrühren in das Reaktionsgemisch zurückbrachte. Die entstandene gallert-artige Masse wurde in Äther gelöst, mit einer wäßrigen Natriumcarbonat-Lösung und dann wiederholt mit Wasser ausgewaschen. Das vom Äther befreite Produkt wurde zur Entfernung von unverändertem Borneol der Dampf-Destillation unterworfen. Der so erhaltene rohe Ester (18.2 g) krystallisierte aus Methanol in prismatischen Nadeln vom Schmp. 84–85°;  $[\alpha]_D^{24} = 31.50^0$ , in absol. Alkohol,  $c = 0.922$ .

Halogenierung von *meso*-Weinsäure-*d*-bornylester mit Phosphor-pentachlorid.

Die Halogenierung wurde in ähnlicher Weise ausgeführt, wie beim entsprechenden Menthylderivat. Die Chlorverbindung destillierte bei 64° unter 10 mm als blaßgelbes Öl: Sdp.<sub>684</sub> 184°;  $d^{25} = 0.9058$ ;  $[\alpha]_D^{25} = 5.87^0$ .

Chlor-äpfelsäure-bornylester, C<sub>24</sub>H<sub>37</sub>O<sub>5</sub>Cl. Ber. Cl 8.06. Gef. Cl 8.9.

Die Hydroxylierung der obigen Verbindung mittels alkohol. Kalis und Silberoxyds wurde ähnlich wie beim β-Chlor-äpfelsäure-menthylester ausgeführt; jedoch zeigte die schließlich erhaltene freie Säure keine Drehung.

## Zusammenfassung.

Die Umwandlung der *meso*-Weinsäure in eines der aktiven Enantiomorphen ist möglich, da *meso*-Weinsäure-*l*-menthylester, wenn er der Waldenschen Umkehrung unter asymmetrischen Bedingungen unterworfen wird, eine optisch aktive Chlorverbindung liefert, die durch Hydroxylierung *l*-Weinsäure und bei der Reduktion *l*-Äpfelsäure ergibt. Ähnliche Versuche mit dem *d*-Bornylester der *meso*-Weinsäure waren erfolglos.

Der eine von uns (V. A. Rao) möchte der Regierung von Madras seinen Dank für ein ihm gewährtes Stipendium aussprechen.

## 267. Paul Schorigin und A. Toptschiew: Die Nitrierung von Kohlenwasserstoffen mit Hilfe von Stickstoffdioxid in der Gasphase bei (bzw. ohne) Bestrahlung mit ultraviolettem Licht.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Mendelejew-Instituts zu Moskau.]

(Eingegangen am 18. Juni 1934.)

Die Frage nach der Nitrierung von Kohlenwasserstoffen mit Hilfe von Stickstoffoxyden, ohne Anwendung von Salpetersäure, ist bereits der Gegenstand von mehreren Untersuchungen gewesen. So hatte Wieland<sup>1)</sup> gezeigt, daß Benzol beim Erwärmen mit N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in zugschmolzenen Röhren unter Bildung von 1.3.5-Trinitro-benzol reagiert; dabei bilden sich auch Oxydationsprodukte (Oxalsäure und CO<sub>2</sub>). Zur Erklärung

<sup>1)</sup> B. 54, 1776 [1921].