

289. H. Lettré, H. Barnbeck und H. Staunau: Über die partielle Racemie (I. Mitteil.).

[Aus d. Allgem. Chem. Universitäts-Laborat. Göttingen.]

(Eingegangen am 22. Mai 1936.)

Die Mischungen gleicher Teile zweier optischer Antipoden können in 3 Erscheinungsformen auftreten: a) als Racemat, d. h. die beiden Antipoden bilden eine echte Molekülverbindung, die sich im Zustandsdiagramm der beiden Antipoden durch die Ausbildung eines Maximums der Schmelzkurve, das von 2 eutektischen Punkten umgeben ist, zu erkennen gibt; b) als pseudoracemischer Mischkristall, d. h. die beiden Antipoden bilden eine lückenlose Reihe von Mischkristallen, in der das Pseudoracemat nur einen Punkt besonderer Zusammensetzung darstellt; c) die Antipoden können ein Konglomerat, ein Gemenge bilden. In diesem Fall zeigt das Zustandsdiagramm nur 1 Eutektikum (bei gleichen Teilen der Antipoden).

Jedoch vermögen nicht nur 2 optische Antipoden echte Molekülverbindungen (oder Mischkristalle vom pseudoracemischen Typ) zu bilden. Wir kennen eine ganze Reihe der verschiedenartigsten Molekülverbindungen, deren Komponenten optisch aktiv sind¹⁾: Choleinsäuren aus Desoxycholsäure und optisch aktiven Säuren²⁾, die Anlagerungsverbindungen aus Digitonin und Sterinen, Digitonin und anderen optisch aktiven Alkoholen³⁾, Verbindungen von Sterinen untereinander, z. B. Lumisterin und Vitamin D,⁴⁾ Verbindungen von *d*- oder *l*-sek. Butyl-pikramid mit *d*- β -Naphthyl-camphylamin⁵⁾ und die Gruppe der von Ladenburg⁶⁾ als partielle Racemate bezeichneten Verbindungen von Diastereoisomeren, zu der auch die letzthin von McKenzie⁷⁾ beschriebenen Verbindungen der Menthyl-mandelsäure-ester zu zählen sind.

In ihrem Aufbau einfacher zu übersehen sind die Verbindungen, die sich aus 2 optisch aktiven Komponenten zusammensetzen, die zu verschiedenen sterischen Reihen gehören und sich voneinander durch verschiedene Substituenten unterscheiden; z. B. bilden *d*-Chlor-bernsteinsäure und *l*-Brom-bernsteinsäure eine Verbindung 1:1⁸⁾, die man wohl in unmittelbare Parallele zu den Racemverbindungen aus *d*- und *l*-Chlor-bernsteinsäure und *d*- und *l*-Brom-bernsteinsäure setzen darf. Derartige Fälle sind zuerst von Centnerszwer⁹⁾ und später vor allem von Timmermans¹⁰⁾ untersucht worden.

Timmermans hat solche Verbindungen als „Racemoide“ bezeichnet. Der Name „racemoide Verbindungen“ ist inzwischen anderweitig verwertet worden. Nach Freudenberg¹¹⁾ bezeichnet man z. B. von den beiden *racem.* Chlor-äpfelsäuren diejenige, die sich auf die *racem.* Weinsäure zurückführen

¹⁾ s. auch Freudenberg, Stereochemie 1933, 562.

²⁾ Sobotka, Biochem. Journ. **26**, 905 [1932].

³⁾ Windaus, Ztschr. physiol. Chem. **126**, 300, 308 [1923].

⁴⁾ Windaus, A. **492**, 226 [1932].

⁵⁾ Weiß u. Abeles, Monatsh. Chem. **59**, 238 [1932].

⁶⁾ A. **364**, 227 [1909]. ⁷⁾ B. **69**, 1118 [1936].

⁸⁾ Timmermans, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **48**, 890 [1929].

⁹⁾ Ztschr. physikal. Chem. **29**, 715 [1899].

¹⁰⁾ Zusammenstell. s. Landolt-Börnstein, III. Erg.-Bd., 564 [1935].

¹¹⁾ Freudenberg, Stereochemie 1933, 686.

läßt, als racemoid, die andere als mesoid. Wir halten es für angebracht, von einer besonderen Namengebung abzusehen und bezeichnen, wie es Centner-szwer schon getan hat, auch diese Verbindungen als partielle Racemate. Partielle Racemate sind also Verbindungen, die den echten Racematen (oder Pseudoracematen) verwandt sind und deren Komponenten sich entweder sterisch oder durch verschiedenartige Substitution unterscheiden.

Das Ziel unserer Untersuchungen ist es, festzustellen, wie weit sich Variationen der Substitution einer Komponente eines Racemats durchführen lassen, bis die Existenz von partiellen Racematen aufhört. Neben dem Leitgedanken, die partielle Racemie in Abhängigkeit von der Konstitution der Komponenten zu untersuchen, läßt sich noch ein anderes Ordnungsschema aufführen, das weniger die Konstitution der Partner berücksichtigt, sondern die Kombinationen danach ordnet, ob die Komponenten eines partiellen Racemats mit ihren wahren Antipoden ein Racemat, ein Pseudoracemat oder ein Konglomerat bilden. Aus den Erscheinungsformen des Racemats (R), des Pseudoracemats (P) und des Konglomerats (K) ergeben sich hierfür folgende Möglichkeiten: R—R-Systeme, in denen also beide optisch aktiven Substanzen zum Racemtyp gehören, und entsprechend weiter R—P-Systeme, P—P-Systeme und K—R-, K—P-, K—K-Systeme. Man wird annehmen können, daß ein partielles Racemat in einem R—R-System selbst wieder zum R-Typus gehört, in einem P—P-System wird es wahrscheinlich selbst auch zum P-Typus gehören. In gemischten Systemen R—P können beide Möglichkeiten bestehen. Dem von Timmermans angegebenen Material kann man einige Beispiele hierfür entnehmen: Die *inakt.* Äpfelsäure ist ein Pseudoracemat, die Traubensäure ein Racemat¹²⁾. *l*-Äpfelsäure und *d*-Weinsäure bilden ein partielles Racemat¹³⁾, das eine echte Molekülverbindung darstellt¹⁴⁾. *racem.* Borneol und *racem.* Campher sind Pseudoracemate, im Zustandsdiagramm *d*-Borneol gegen *l*-Campher tritt der pseudoracemische Charakter des partiellen Racemats zutage¹⁵⁾.

Wir haben als erstes System das der Mandelsäuren und Hexahydro-mandelsäuren untersucht. Bei der Kombination zweier Antipodenpaare hat man es mit 4 Individuen zu tun, die als *d*, *l*, *d'* und *l'* bezeichnet seien. Es handelt sich also systematisch betrachtet um ein Vierstoffsystem, in dem jedoch zunächst einmal nur die binären Systeme als die wichtigsten erscheinen müssen. Es gibt 6 binäre Kombinationen: *d* + *l*, *d'* + *l'*, *d* + *d'*, *l* + *l'*, *d* + *l'* und *l* + *d'*. Aus Symmetriegründen sind *d* + *d'* und *l* + *l'*, sowie *d* + *l'* und *l* + *d'* jeweils identisch, so daß 4 binäre Kombinationen zu untersuchen bleiben. Von den pseudobinären Schnitten ist der zwischen den beiden Racemformen der wichtigste. Wir teilen einige der untersuchten Zustandsdiagramme mit:

a) *d*(—)- und *l*(+)-Mandelsäure: Nach den Untersuchungen von Rimbach¹⁶⁾ und Schloßberg¹⁷⁾ ist schon lange bekannt, daß die *racem.* Mandelsäure ein echtes Racemat ist. Das Zustandsdiagramm nach Adriani¹⁸⁾ (Fig. 1) zeigt die Existenz der Verbindung deutlich an.

¹²⁾ Timmermans, Bull. Soc. chim. Belg. 41, 53 [1932].

¹³⁾ Ordonneau, Bull. Soc. chim. France [3] 23, 10 [1900].

¹⁴⁾ Timmermans, Bull. Soc. chim. Belg. 40, 105 [1931].

¹⁵⁾ Timmermans, Bull. Soc. chim. Belg. 39, 239 [1930].

¹⁶⁾ B. 32, 2387 [1899].

¹⁷⁾ B. 33, 1086 [1900].

¹⁸⁾ Ztschr. physikal. Chem. 33, 453 [1900].

b) *d*(-)- und *l*(+)-Hexahydro-mandelsäure: Wir haben das Zustandsdiagramm *d*(-)- gegen *racem.* Hexahydro-mandelsäure aufgenommen, das mit *l*(+)- gegen *racem.* Hexahydro-mandelsäure identisch sein muß. Die *racem.* Hexahydro-mandelsäure gehört ebenfalls dem Racemtyp an (Fig. 2).

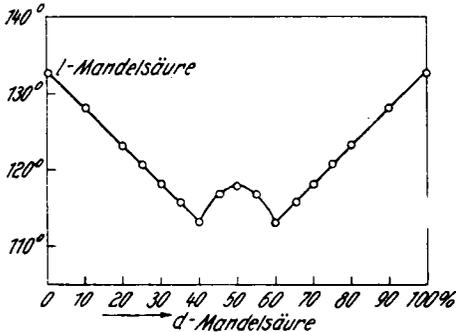


Fig. 1.

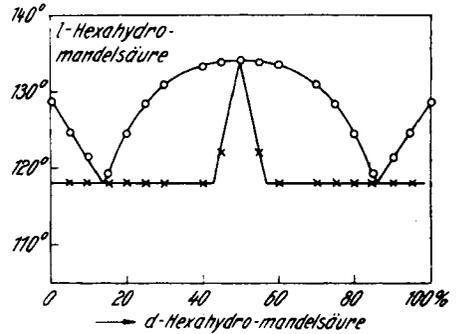


Fig. 2.

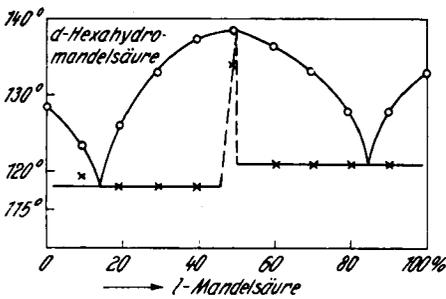


Fig. 3.

c) *l*(+)-Mandelsäure und *d*(-)-Hexahydro-mandelsäure: Die beiden optisch aktiven Substanzen, die zu entgegengesetzten sterischen Reihen gehören, bilden eine Verbindung 1:1, ein partielles Racemat (Fig. 3). Besonders bemerkenswert ist es, daß der Schmelzpunkt dieser Verbindung mit 138° sowohl über dem der beiden Racemate (118° und 134°), als über denen der optisch aktiven Substanzen (133° und 128°) liegt.

d) *racem.* Mandelsäure und *racem.* Hexahydro-mandelsäure bilden eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen.

Das System der Mandelsäuren und Hexahydro-mandelsäuren stellt also nach der oben angegebenen Systematik ein R—R-System dar, und zwar ein System mit partieller Racemie. Das partielle Racemat ist eine echte Molekülverbindung.

Wir haben weiter noch in Ergänzung der von Timmermans angegebenen Befunde die Zustandsdiagramme von einigen Racemverbindungen untereinander aufgenommen. Das von Timmermans¹⁹⁾ untersuchte System Mandelsäure-Weinsäure ist ein R—R-System ohne partielle Racemie. Wir haben das Zustandsdiagramm *racem.* Mandelsäure gegen Traubensäure (wasserfrei) aufgenommen. Hier liegt der eigenartige Fall vor, daß eine Substanz in der anderen außerordentlich schwer löslich ist. Die Gemische der beiden Substanzen beginnen bei dem Schmelzpunkt der niedrigst schmelzenden

¹⁹⁾ Bull. Soc. chim. Belg. 41, 399 [1932].

Komponente (*racem.* Mandelsäure) zu schmelzen. Klare Schmelze tritt erst in der Nähe des Schmelzpunkts der Traubensäure ein. Für eine Isomorphie der beiden Stoffe besteht kein Anhalt.

Wir haben weiter das Zustandsdiagramm Traubensäure gegen *inakt.* Äpfelsäure aufgenommen. Die beiden Stoffe bilden eine lückenlose Reihe von Mischkristallen. Wie oben schon erwähnt, tritt hier partielle Racemie auf. In dem R—P-System Mandelsäure-Äpfelsäure tritt nach Timmermans¹⁹⁾ keine partielle Racemie auf. Wir haben das Zustandsdiagramm *racem.* Mandelsäure gegen *inakt.* Äpfelsäure aufgenommen, es zeigt nur 1 Eutektikum. Die beiden Racemformen sind nicht isomorph.

Bemerkenswert ist es, daß in den Fällen, in denen partielle Racemie auftritt (Mandelsäure-Hexahydro-mandelsäure, Äpfelsäure-Weinsäure), die entsprechenden Racemverbindungen isomorph sind. Tritt keine partielle Racemie auf (Mandelsäure-Weinsäure, Mandelsäure-Äpfelsäure), so sind auch die Racemverbindungen nicht isomorph. Ein weiteres Beispiel hierfür kann man den Arbeiten von Timmermans entnehmen: *racem.* Borneol und *racem.* Campher sind isomorph, es tritt partielle Racemie auf. *racem.* Borneol und *racem.* Brom-campher sind nicht isomorph, es tritt keine partielle Racemie auf. Postuliert man die Allgemeingültigkeit und Umkehrbarkeit dieser Befunde (wir verfolgen diese Frage weiter), so ist damit die Erscheinung der partiellen Racemie bei optisch aktiven Stoffen, die sich durch verschiedenartige Substitution unterscheiden, zurückgeführt auf die Frage der Isomorphie von Racemverbindungen und damit organischer Verbindungen allgemein.

Beschreibung der Versuche.

Die Darstellung von *l*(+)-Mandelsäure erfolgte nach der Vorschrift von Lewkowitsch²⁰⁾ durch Spaltung der *racem.* Mandelsäure mit Hilfe von Cinchonin. *d*(-)-Mandelsäure wurde durch Hydrolyse von Amygdalin dargestellt²⁰⁾. Die Schmp. beider Säuren waren 133° (kurzes Thermometer).

$[\alpha]_D^{20}$ der *d*(-)-Säure: -154.2° (1-proz. Lösung in Wasser).

$[\alpha]_D^{20}$ der *l*(+)-Säure: $+156.5^{\circ}$ (1-proz. Lösung in Wasser).

Die *racem.* Hexahydro-mandelsäure und die *d*(-)-Hexahydro-mandelsäure wurden, wie von Freudenberg²¹⁾ beschrieben, durch katalytische Hydrierung der entsprechenden Mandelsäuren dargestellt. Wir haben die Hydrierung nicht mit kolloidalem Platin, sondern mit einem Platin-oxyd-Katalysator nach Adams-Shriner in Eisessig-Lösung durchgeführt. Die Hydrierung verlief sehr glatt und führte zu Produkten, die in ihren Eigenschaften mit den von Freudenberg angegebenen übereinstimmen. Schmp. der *racem.* Hexahydro-mandelsäure 134—135°. *d*(-)-Hexahydro-mandelsäure: Schmp. 128—129°. $[\alpha]_D^{20}$: -25.5° (1-proz. Lösung in Eisessig).

Die Aufnahme der Zustandsdiagramme erfolgte in der früher²²⁾ angegebenen Weise. Die Gemische der Mandelsäuren und Hexahydro-mandelsäuren wurden zusammengeschmolzen und die erstarrten Schmelzen untersucht. In den Figg. 1 bis 3 ist die Zusammensetzung in Molprozenten angegeben.

²⁰⁾ B. 16, 1565, 1573 [1883].

²¹⁾ B. 56, 193 [1923].

²²⁾ B. 69, 1152 [1936].

racem. Mandelsäure, *racem.* Hexahydro-mandelsäure. Zusammensetzung in Gew.-% Mandelsäure.

Zusammen-											
setzung	100	90	80	70	60	50	40	30	20.4	10	0
Auftau-Pkt. . . .	118	118	119	120	121	123	124	126	128	131	134
Schmp.	119	120	122	124	126	128	129	131	132	133	135

Die Traubensäure und die inaktive Äpfelsäure waren Handelspräparate, die umkrystallisiert und im Hochvakuum bei 100⁰ getrocknet wurden. In den folgenden Fällen konnten die Mischungen nicht zunächst zusammengeschmolzen werden, da die Schmelzen nicht wieder völlig erstarrten. Die Mischungen wurden daher durch Verreiben der abgewogenen pulverisierten Komponenten hergestellt.

racem. Mandelsäure, Traubensäure. Zusammensetzung in Gew.-% Mandelsäure.

Zusammen-											
setzung	100	90	80	69	60	50	40.2	30	20	11	0
Auftau-Pkt. . . .	118	119	119	119	119	119	119	119	119	119	204
Schmp.	119	180	188	193	196	198	199	201	202	204	205

racem. Mandelsäure, *racem.* Äpfelsäure. Zusammensetzung in Gew.-% Mandelsäure.

Zusammen-											
setzung	100	89	80	70	60	50	40	29	19.5	10.3	0
Auftau-Pkt. . . .	118	99	99	99	99	99	99	99	99	100	130
Schmp.	119	114	107	105	112	117	122	125	128	130	131

racem. Äpfelsäure, Traubensäure. Zusammensetzung in Gew.-% Äpfelsäure.

Zusammen-											
setzung	100	89.5	79.5	70	60	50	40	30.5	20.2	9.5	0
Auftau-Pkt. . . .	130	131	132	135	138	142	152	164	176	191	204
Schmp.	131	148	159	168	176	182	184	189	194	199	205.

290. R. S. Hilpert und A. Bolling: Über das Verhalten des scheinbaren Lignins beim Abbau von Roggenstroh durch Bisulfit.

[Aus d. Institut für Chem. Technologie d. Techn. Hochschule Braunschweig.]
(Eingegangen am 27. Mai 1936.)

Durch die Cellulose-Literatur geht seit vielen Jahren die Angabe, daß Stroh im Gegensatz zu Fichtenholz nicht mit Bisulfit aufzuschließen sei. Als Grund dafür wird die starke Verkieselung des Strohes angeführt, welche den Angriff der Kochflüssigkeit hindere. Vor einigen Jahren haben wir die Einwirkung der schwefligen Säure auf Stroh untersucht¹⁾ und dabei ein ganz anderes Ergebnis erhalten. In mechanischer Hinsicht erfolgt der Aufschluß in Fasern ebenso wie bei Holz. Auch der Verlauf der chemischen Einwirkung ist zunächst analog, indem in rascher Reaktion vorzugsweise Lignin in Lösung geht, bis man an eine Grenze kommt, die etwa bei 9% Lignin liegt. Von da an werden Kohlehydrate und Lignin bei langsamer Reaktion etwa im gleichen Verhältnis abgebaut. Die Erklärung dieses Ergebnisses war uns damals schwierig, denn das Lignin in dem Reaktionsprodukt betrug fast 40% des gesamten ursprünglich im Stroh vorhandenen Lignins.

¹⁾ S. Hilpert u. F. Jordan, Angew. Chem. 46, 73 [1933].