

162. Fritz Eisenlohr und Gerhard Meier: Die asymmetrische Induktion von E. Erlenmeyer.

[Aus d. Physikal.-chem. Abteil. d. Chem. Universitätsinstituts Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 28. März 1938.)

Den Begriff der „asymmetrischen Induktion“ wandte E. Erlenmeyer jr.¹⁾ zur Bezeichnung von Fällen an, bei denen durch von ihm vermutete Kräfte unbekannter Art eine Übertragung von Asymmetrie-Eigenschaften von einem optisch aktiven Stoff auf ein inaktives, symmetrisch gebautes Molekül erfolgen sollte. Es sollte also durch eine Art von Reaktion eine induzierte optische Aktivität entstehen, mit der allerlei Erscheinungen besonderer Vorgänge erklärbar würden.

Eine Reihe von Belegfällen zählte E. Erlenmeyer zu seiner Hypothese in seinen Arbeiten auf, von denen ein Teil bald widerlegt wurde. Immerhin blieben einige Fälle übrig, deren experimentelle Unrichtigkeit noch zu erweisen war. In einer größeren Arbeit haben L. Ebert und G. Kortüm²⁾ den experimentell mühevollen Nachweis geliefert, daß die „Induktion“ der Zimtsäure, welche diese nach Erlenmeyer³⁾ durch Erhitzen mit Weinsäure erfahren soll, darauf beruht, daß geringe Mengen eines Veresterungsproduktes als Beimengung der isolierten Zimtsäure Träger der optischen Aktivität sind. Nach Ausscheiden dieses Falles von „Induktion“ bleibt noch die Erledigung eines besonderen Falles übrig, der deshalb interessant ist, weil er sich auf die Bildung der optisch aktiven Methyl-äthyl-essigsäure durch vermeintliche Übertragung der optischen Aktivität auf die Methyl-äthyl-malonsäure beim Erhitzen dieser Verbindung mit Weinsäure bezieht und damit in Berührung mit Marckwalds erstem Beispiel der „asymmetrischen Synthese“ kommt. Zwar hat schon Kortüm⁴⁾ in seiner Monographie ausgeführt, daß möglicherweise auch dieser Erlenmeyersche Belegfall sich durch den Nachweis von beigemengtem Weinsäure-ester widerlegen läßt; dieser Nachweis stand aber noch aus. In folgender Weise läßt er sich im Anschluß an das Ergebnis von Ebert und Kortüm überaus einfach führen:

10.0 g Methyl-äthyl-malonsäure und 15.0 g *d*-Weinsäure werden gut durchmischt; bei 170° wird im Ölbad das Kohlendioxyd abgespalten. Zur Verseifung der möglicherweise entstandenen Veresterungsprodukte wird das Gemisch in wäßrig-alkoholischer Kalilauge gelöst; nach kurzem Erwärmen wird der Alkohol abdestilliert. Nach dem Ansäuern wird die gebildete Methyl-äthyl-essigsäure mit Wasserdampf übergetrieben und aus dem Kondensat mit Äther ausgezogen. Die wäßrige Lösung der isolierten Säure hätte nach den Befunden von Erlenmeyer unter den gewählten Gewichtsverhältnissen eine Drehung α_D : -0.80° aufweisen müssen. Tatsächlich wurde nur inaktive Methyl-äthyl-essigsäure isoliert.

Die Bedingungen sind so gewählt, daß eine nachträgliche Racemisierung nicht in Betracht kommt. Bei Erlenmeyers Arbeitsweise waren die nicht

¹⁾ Biochem. Ztschr. **43**, 445 [1912].

²⁾ B. **64**, 342 [1931]. Dort finden sich die Darlegungen allgemeiner Art über die Fragestellung, auf die hiermit verwiesen sei. ³⁾ l. c. **64**, 296 [1914].

⁴⁾ „Neuere Forschungen über die optische Aktivität chemischer Moleküle“. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge (1932).

verseiften Veresterungsprodukte, die auf Grund des Anteils an Weinsäure optisch aktiv sind, im Gegensatz zu der freien Weinsäure in den ätherischen Auszug übergegangen, was wir durch die erwähnte Einschaltung der wäßrig-alkoholischen Kalilösung in den Arbeitsgang vermeiden.

Damit glauben wir der tatsächlich längst erledigten „asymmetrischen Induktion“ auch die allerletzte experimentelle Stütze entzogen zu haben.

163. Fritz Eisenlohr und Gerhard Meier: Die Aufspaltung von Racematen mit Hilfe von Molekülverbindungen.

[Aus d. Physikal.-chem. Abteil. d. Chem. Universitätsinstituts Königsberg i. Pr.]
(Eingegangen am 28. März 1938.)

Nur in ganz wenigen Fällen ist es bisher gelungen, die Aufspaltung eines Racemates über eine Molekülverbindung vorzunehmen¹⁾. Der älteste bekannte Fall, die Benützung des Naturstoffes Digitonin erlaubte Windaus²⁾ die Aufspaltung der racemischen sekundären Alkohole α -Terpineol, *ac.*-Tetrahydro- β -naphthol und Isocarvomenthol, z. Tl. in die reinen Rechts- und Linksformen. Übersieht man die wenigen bekannten Fälle und scheidet man die Sondergruppe der Diastereomeren³⁾ aus, die keine Bedeutung für die Aufspaltung besitzt, so bleibt ein einziger Fall übrig, der nicht von komplizierten und kostspieligen Naturstoffen zum Aufbau der Molekülverbindung Gebrauch macht. Es ist dies die aus dem *racem. sek.* Butylpikramid und *d, \beta*-Naphthyl-camphylamin aufgebaute Verbindung von Richard Weiß und Alfred Abeles⁴⁾; mit ihrer Hilfe wurde jedoch keine Aufspaltung erzielt, sondern nur eine ganz schwache Anreicherung der Links-Komponenten, da die Molekülverbindung nicht wieder zu zerlegen war.

Andererseits findet man im Schrifttum mancherlei Angaben, die auf weitere derartige Möglichkeiten bei geeignet gewählten Molekülverbindungen hinzuweisen scheinen, zumal sich einfacher gebaute und damit leichter zugängliche chemische Individuen als Material bieten.

Grundsätzlich sollte ein Racemat für den genannten Zweck dann am besten geeignet sein, wenn die aufzuspaltenden Komponenten als Racemgemisch oder als racematische Mischkrystalle vorliegen. Andernfalls darf man erwarten, daß die gegenseitige Verbindungstendenz von Rechts- und Linksform den Aufbau der Molekülverbindung mit einer geeigneten dritten, der gewählten optisch aktiven Komponenten behindert.

Die Aufnahme der Auftau-Schmelzdiagramme ermöglichte eine Orientierung über solche aussichtsreich erscheinenden Fälle, bei denen das Auf-

¹⁾ vergl. z. B. die Zusammenstellung der Fälle bei Lettré, Barnbeck u. Staunau, B. **69**, 1594 [1936].

²⁾ Windaus, Klänhardt u. Weinhold, Ztschr. physiol. Chem. **126**, 300 u. 308 [1923].

³⁾ A. Ladenburg, A. **864**, 227 [1909]; A. McKenzie u. E. M. Luis, B. **69**, 1118 [1936].

⁴⁾ Monatsh. Chem. **59**, 238 [1932]. W. u. A. kommen dadurch zu einem *sek.* Butylpikramid, das in Lösung von Chloroform eine Drehung von α_D : -0.16° aufweist, daß sie aus einer Lösung mit 1 Mol. *d, \beta*-Naphthyl-camphylamin und 2 Mol. *racem.* Butylpikramid den schwach linksdrehenden Niederschlag (Verbindung 1:1 Mol.) krystallisieren lassen.