

Über die Zerlegung von Razematen mit Hilfe von Additionsverbindungen in ihre optisch-aktiven Komponenten

(Vorläufige Mitteilung)

Von

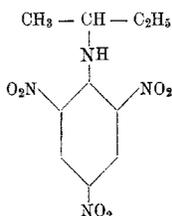
RICHARD WEISS und ALFRED ABELES

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. November 1931)

In einem versiegelten Schreiben¹, das der Akademie der Wissenschaften in Wien zur Verwahrung übergeben wurde, zeigte der eine von uns an, daß er mit Versuchen beschäftigt sei, Razemate chemisch indifferenten Natur, wie z. B. solche von aromatischen Nitroverbindungen, Kohlenwasserstoffen und halogenierten Kohlenwasserstoffen (Fluor-chlor-brom-methan u. ä.) über ihre Additionsverbindungen mit optisch-aktiven Komponenten in ihre Antipoden zu zerlegen.

Die erste Aufspaltung nach dieser Methode wurde mit *d, l*-sek.-Butylpikramid



¹ Dieses Schreiben wurde am 3. Juni 1931 bei der Akademie der Wissenschaften in Wien hinterlegt und am 22. Oktober 1931 kommissionell eröffnet. Sein Inhalt wurde im Anzeiger der Akademie, mathem.-naturw. Klasse, vom 22. Oktober 1931 veröffentlicht. Die Eröffnung des Schreibens wurde veranlaßt, da von Herrn H. SOBOTKA eine Anzeige ähnlichen Inhaltes in den Naturwissenschaften, Heft 27, 3. Juli 1931, S. 595, erschien. Wir haben übrigens seither bemerkt, daß A. WINDAUS, F. KLÄNHARDT und R. WEINHOLD (Z. physiol. Chem. 126, 308, 1923) bereits die Spaltung von Razemkörpern durch Anlagerungsverbindungen an Digitonin durchgeführt haben, allerdings nur bei Verbindungen, bei denen theoretisch die Möglichkeit vorlag, sie auch nach lange bekannten Methoden zu spalten.

ausgeführt. Als optisch-aktive Komponente für die Darstellung der Additionsverbindung wählten wir *d*- β -Naphthyl-camphylamin, das wir nach den Angaben von M. O. FORSTER und H. SPINNER² gewannen. Das sek.-Butylpikramid, über welches in der Literatur keine Angaben vorhanden sind, stellten wir dar, indem wir zu einer heißen alkoholischen Lösung von einem Mol Pikrylchlorid zwei Mole *d*, *l*-sek.-Butylamin hinzufügten. Beim Erkalten schieden sich gelbe Nadeln ab, die nach mehrfachem Umkristallisieren aus Alkohol und Ligroin von 78—80° schmolzen.

0·1556 g Substanz gaben 0·2407 g CO₂ und 0·0556 g H₂O
 0·0932 g „ „ 15·65 cm³ N bei 16° und 750 mm Hg.
 Ber. für C₁₀H₁₂O₆N₄: C 42·23, H 4·26, N 19·72%.
 Gef.: C 42·19, H 4·00, N 19·57%.

Durch konzentrierte Salzsäure wird die Verbindung bei Zimmertemperatur angegriffen; die überstehende Säure färbt sich nach kurzer Zeit gelb.

Beim Zusammenfügen der alkoholischen Lösungen äquimolarer Mengen der vorerwähnten Verbindungen färbte sich das Gemenge rot und nach einiger Zeit schieden sich dunkelrote Nadeln ab, die aus Alkohol umkristallisiert wurden. Wässrige konzentrierte Salzsäure wirkt auf das Additionsprodukt nicht ein. Mit alkoholischer Salzsäure tritt Reaktion ein; die rote Farbe des Bodenkörpers schlägt in Gelb um. Wird aber das abgeseugte Produkt mit Wasser ausgewaschen, so nimmt es rasch wieder seine ursprüngliche Färbung an. Dieses Verhalten zeigt, daß die Doppelverbindung nur ganz schwach basische Eigenschaften aufweist und ihr Chlorhydrat durch Wasser zerlegt wird.

Da alle Bemühungen, die Additionsverbindung in ihre Komponenten zu zerlegen, scheiterten, versuchten wir, das *d*, *l*-sek.-Butylpikramid durch fraktionierte Bindung an *d*- β -Naphthyl-camphylamin zu spalten.

0·342 g (1 Mol) *d*- β -Naphthyl-camphylamin wurden mit heißem Alkohol bis zur fast vollständigen Lösung versetzt und mit einer heiß gesättigten alkoholischen Lösung von 0·664 g (2 Mol) *d*, *l*-sek.-Butylpikramid vermengt; hierbei trat sofort Verfärbung ein. Nach zweistündigem Stehen saugten wir die abgesehenen roten, die ganze Flüssigkeit erfüllenden Nadeln ab. Aus Alkohol mehrmals umkristallisiert, schmolzen sie von 110 bis 111°.

² Journ. Chem. Soc. Transactions 115, 1919, S. 891.

0·1328 g Substanz gaben 0·2995 g CO₂ und 0·0689 g H₂O

0·1219 g „ „ 12·80 cm³ N bei 17° und 745 mm Hg.

Ber. für C₃₀H₃₅O₇N₅ (C₁₀H₁₂O₆N₄ + C₂₀H₂₃ON): C 62·35, H 6·11, N 12·13%.

Gef.: C 61·51, H 5·82, N 12·12%.

Die Additionsverbindung enthält auf 1 Mol sek.-Butylpikramid 1 Mol *d*-β-Naphthyl-camphylamin.

Aus der von der roten Additionsverbindung abfiltrierten Lösung schied sich sofort ein Teil des überschüssigen sek.-Butylpikramids als reingelber, kristallisierter Niederschlag ab. Nach dem Absaugen und Umkristallisieren aus Alkohol verblieben uns noch 0·0567 g der reinen Verbindung (Fp. 81—85°), die, in Chloroform gelöst, auf ihre optische Aktivität geprüft wurde.

0·0520 g Substanz ergaben, in 1·2523 g Chloroform gelöst:

$$\alpha_D^{15} = -0·16^\circ; [\alpha]_D^{15} = -2·6^\circ.$$

Durch den hier mitgeteilten Versuch ist der Beweis erbracht worden, daß die Spaltung eines indifferenten Razemates, das durch die klassischen Methoden nicht zerlegt werden kann, mit Hilfe einer Additionsverbindung möglich ist.

Weitere Versuche, razemische Vertreter der eingangs erwähnten Körperklassen durch diese Methode zu spalten, sind hier im Gange und wir beabsichtigen, über unsere Ergebnisse demnächst ausführlich zu berichten. Wir bitten daher, uns für die nächste Zeit die Bearbeitung des Gebietes zu überlassen.