

Studien zu einer dynamischen Stereochemie I und II

von Hans Erlenmeyer.

(17. VI. 30.)

I. Teil: Einleitung und Theorie.

Wie *A. Werner* in der Einleitung zu seinem Lehrbuch der Stereochemie¹⁾ bemerkt, hat die Stereochemie es insbesondere mit zwei Aufgaben zu tun. Als statische Stereochemie hat sie die Grundlage abzugeben für die Systematik der chemischen Verbindungen und als dynamische Stereochemie hat sie die Abhängigkeit der chemischen Reaktionen vom strukturellen Aufbau der Molekel zu deuten.

Werner hat diese Einteilung des Stoffes in seinem Lehrbuch nicht durchgeführt, weil die damals vorhandenen stereochemischen Tatsachen zu wenig zahlreich waren, um eine Behandlung in diesem Sinne zu ermöglichen.

Inzwischen ist das Material durch die Bearbeitung zahlreicher Autoren so umfangreich geworden, dass hier nur einige die Entwicklung andeutende Arbeiten erwähnt werden können.

Was die statische Stereochemie anlangt, die ja für die dynamischen Betrachtungen als Bezugssystem zu dienen hat, so bildet den Ausgangspunkt für eine vollständige systematische Erfassung der Kohlenstoffverbindungen die klassische Theorie von *van't Hoff*²⁾ und *Le Bel*³⁾, die — bis auf wenige in neuerer Zeit bekannt gewordene Fälle — allen Isomeren eindeutig in dem durch die drei Hypothesen⁴⁾ definierten System einen Platz zuweisen konnte.

Während hier für die klassische Theorie charakteristisch ist, dass die Zahl der im System enthaltenen Konfigurationen auch in der Wirklichkeit wieder gefunden werden muss, kann man den Begriff der Stereochemie, wie es *K. Weissenberg*⁵⁾ mit Erfolg getan hat, auch weiter fassen und die Stereochemie als eine Art Geometrie betrachten. Die Invarianten dieser Geometrie sind diejenigen Beziehungen zwischen den Atomkoordinaten einer Molekel, die vom beschreibenden Koordinatensystem unabhängig sind, und diese Invarianten, als deren wesentlichste *K. Weissenberg* die Symmetrie erwählt, können dazu dienen, um eine Systematik aller möglichen Konfigurationen zu erstellen. Dadurch, dass die Symmetrie als Ordnungsprinzip gewählt wird, entspricht das für die Stereochemie grundlegende, alle möglichen — dabei nicht not-

¹⁾ Verlag G. Fischer (Jena), 1904.

²⁾ Lagerung der Atome im Raume, 3. Aufl., Braunschweig 1908.

³⁾ Bl. [2] **22**, 338 (1874).

⁴⁾ *K. Auwers* und *V. Meyer*, B. **21**, 784 (1888).

⁵⁾ B. **59**, 1526 (1926); Z. Kryst. **62**, 13, 52 (1925); **63**, 221 (1926).

wendig wirklichen — Konfigurationen enthaltende Tabellenwerk den bekannten Zusammenstellungen in der Krystallographie. Diese Anlehnung ist insofern gegeben, als die Analyse der Krystalle mit Hilfe von Röntgenstrahlen das meiste experimentelle Material zur Bestimmung der Symmetrieklasse einer Molekelkonfiguration beiträgt¹⁾. Inwieweit die von *K. Weissenberg* und von *H. Reis*²⁾ diskutierte Forderung einzuschränken ist, dass die stereochemischen Konfigurationsbestimmung im Krystallverband auch Aufschluss gibt über die amorphe Molekel, soll im nachfolgenden II. Teil erörtert werden.

Für die Ausgestaltung der Systematik ist durch diese Arbeiten ein neuer Weg gewonnen worden. Weniger der Anwendung fähig scheinen diese Überlegungen für das Problem der dynamischen Stereochemie.

Die dynamische Stereochemie wird nun charakterisiert durch die Aufgabe, Konfiguration und Wirkung der verschiedenen Molekeln zueinander in Beziehung zu setzen. Über die Konstitution soll die statische Stereochemie Auskunft geben, während die Wirkung in den mannigfaltigsten Methoden — wie Messung der optischen Aktivität, der Reaktionsgeschwindigkeit, der biochemischen Wirkung u. a. m. — vergleichbar messend festgestellt wird.

Wie jedes System definiert auch die stereochemische Systematik einen Grad von Verwandtschaft zwischen zwei Verbindungen, der ungefähr angegeben werden kann durch die Zahl der Operationen — Substitution, Addition, Spiegelung u. a. — die am Modell ausgeführt werden müssen, um eine Molekel in die andere Molekel zu verwandeln. Die dynamische Stereochemie sucht nun nach der Möglichkeit, eine Transformation zu finden, die es erlaubt, die Ähnlichkeiten im Gebiet der Wirkung als Verwandtschaftsbeziehungen in der statischen Stereochemie wiederzuerkennen.

Häufig wird zu diesem Zwecke die Konfigurationsformel der statischen Stereochemie nicht nur als Ordnungszeichen gedeutet, sondern eine räumlich geometrisch Interpretation versucht, um aus geometrischen Ähnlichkeiten das chemische Verhalten zu begreifen³⁾. Gewiss tragen die Formelbilder der klassischen Stereochemie den Charakter von geometrischen Aussagen, aber man darf nicht übersehen, dass die Geometrie, die hier zur Beschreibung verwandt wird, keineswegs eine metrische Geometrie ist, indem ja keinerlei Angaben über die Winkel und Abstände gemacht werden. Eine solche Geometrie,

¹⁾ Rein chemisch liegen ja zahlreiche Verbindungen vor, die verlangen, dass die Symmetrie, bzw. Asymmetrie der gesamten Molekel zur Erklärung der gefundenen Isomeriefälle herangezogen wird. Literatur: *F. M. Jaeger*, Principe de symétrie, 2. Aufl. 1925.

²⁾ *B.* **59**, 1543 (1926).

³⁾ Siehe z. B. den Begriff der sterischen Hinderung. *Lit. L. Anschütz*, *Z. angew. Ch.* **41**, 691 (1928).

wo von Entfernungen und Winkeln nicht mehr die Rede ist, wo also Kreis und Ellipse nicht unterschieden werden, nennt man eine affine Geometrie¹⁾. So muss man also sagen, die klassische Stereochemie beschreibt ihre Konfigurationen in einer affinen Geometrie, wodurch ihre Aussagen in systematischen Fragen eindeutig werden, aber in allen für die dynamische Stereochemie so wichtigen Fragen über den feineren Bau der Molekel unbestimmt bleiben. Das Problem, bestimmtere Aussagen über die Konfiguration zu erhalten, ist auf mannigfaltige Arten angegriffen worden. Es war beinahe selbstverständlich, sich die Konfiguration in einer metrischen Geometrie zu denken und zu versuchen, die nötigen Bestimmungsstücke hierfür zu gewinnen.

Einen generellen Vorschlag dazu kann man in den Bemühungen von *Ph. A. Guye*²⁾ sehen, mit Hilfe eines mechanisch definierten Asymmetrieproduktes die optische Aktivität einer Molekel zu errechnen und damit die Richtigkeit der benützten mechanischen Modellvorstellungen darzutun. Ein Beweis für die generelle Anwendbarkeit seines Asymmetrieproduktes konnte nicht erbracht werden. Innerhalb einer homologen Reihe liessen sich gewisse Regelmässigkeiten erkennen. Wie hier, so bei zahlreichen anderen Forschungen ist nicht zu verkennen, dass das Problem der dynamischen Stereochemie in einem engeren Bezirke sich angenähert formulieren lässt. Erinnert sei an die Teillösungen, die das Problem der sterischen Reihen³⁾ erfahren hat, an die Zusammenhänge zwischen optischer Drehung und Konstitution⁴⁾, wie sie zahlreiche Untersuchungen erkennen lassen, an die Konfigurationsbestimmungen⁵⁾, die mit Hilfe der optischen Aktivität ausgeführt wurden.

Während in den meisten Arbeiten auf diesem Gebiet die im Experiment zu beobachtende Wirkung einer bestimmten Molekelstruktur zugeordnet wird, die man so behandelt, „als ob“ eine starre räumliche Konfiguration anzunehmen sei, wird in anderen Arbeiten auch versucht, diese fiktive Starrheit zu lösen, um dadurch für das Problem der dynamischen Stereochemie eine andere Grundlage zu schaffen.

Qualitativ wertvoll ist die Vorstellung einer Molekelverzerrung⁶⁾, die zur Behauptung führt, dass eine Molekel im Kraftfeld einer anderen eine Strukturänderung erleidet. Dies wird sowohl statisch gedeutet — wobei die neueren Vorstellungen über den Atombau zur modellmässigen

¹⁾ Siehe „Über die Systematik und Grundlegung der Geometrie“ in *F. Klein*: Elementarmathematik vom höheren Standpunkt, Bd. II, Geometrie, 3. Aufl. Springer, Berlin, 1925.

²⁾ C. r. **116**, 1378, 1451 (1893).

³⁾ Siehe z. B. *P. Karrer*, *K. Escher* und *R. Widmer*, *Helv.* **9**, 301 (1926).

⁴⁾ *H. Rupe* und *A. Kopp*, *A.* **440**, 215 (1924); *L. Tschugaeff* und *Ogorodnikoff*, *Z. physikal. Ch.* **73**, 503 (1910); *Lifschütz*, *Z. physikal. Ch.* **105**, 27 (1923); **114**, 485 (1924).

⁵⁾ *Hudson*, *Am. Soc.* **48**, 1424 (1926); *Emde*, *Helv.* **12**, 365 (1929).

⁶⁾ *Raschig*, *Z. angew. Ch.* **19**, 1748 (1926); *H. Erlenmeyer*, *Diss.* Berlin (1922); *Haber*, *Naturwiss.* **10**, 1048 (1922); *Bodenstein*, *A.* **440**, 182 (1924); *Mittasch*, *B.* **59**, 28 (1926); *Frankenburger*, *Z. El. Ch.* **32**, 491 (1926); *Boëseken*, *R.* **45**, 458 (1926).

Erklärung herangezogen werden —, als auch kinetisch in dem Sinne, dass ein vorhandenes Gleichgewicht zwischen mehreren isomeren Formen der Molekel, von denen nur eine wirksam ist, gestört werden kann.

Dass die Starrheit der Molekel nur eine Fiktion bedeutet, betont schon *van't Hoff* in seiner Theorie. Durch die Erfahrung wurden eine Reihe von Autoren zu konkreten Vorstellungen bewegt. So spricht *Neuberg*¹⁾ von „passageren Modifikationen“ bei einer Reihe biochemisch wichtiger Stoffe. An Hand der *Hudson*'schen Untersuchungen bei Kohlehydraten stellt *Leibowitz*²⁾ fest, dass der Begriff der normalen Struktur eines Zuckers in Frage gestellt ist, und man je nach Umständen verschiedene Reaktionsformen anzunehmen hat. Bei seinen aufschlussreichen Studien über die feinere Struktur der Cyclohexandiole kommt *J. Boëseken*³⁾ zu der Ansicht, dass die cyclischen sechs- und mehratomigen Ringsysteme zu vergleichen sind mit einer gebogenen Fläche, die niemals in Ruhe ist, sondern sich in wellenförmigen Schwingungen durch den Raum fortbewegt. Zu ähnlichen Vorstellungen von Beweglichkeit für den aromatischen Sechsring kommt auch *R. Kuhn*⁴⁾, der den ebenen Ring als zeitliches Mittel auffasst.

Einen interessanten Versuch, ein Gleichgewicht verschiedener isomerer Modifikationen einer Molekel systematisch im Sinne einer dynamischen Stereochemie zu behandeln, hat *P. Hermans*⁵⁾ unternommen. Er nimmt eine gewisse innere Beweglichkeit der Molekel an — gegeben schon durch die freie Drehbarkeit um die $-C-C-$ Achse⁶⁾ — welche dazu führt, dass z. B. die an verschiedenen Kohlenstoffatomen gebundenen Hydroxylgruppen eine Reihe von verschiedenen räumlichen Lagen zueinander einnehmen können. Die energetisch nicht gleichwertigen Konfigurationen werden mit einer durch die *Maxwell-Boltzmann*'schen Verteilungsgesetze bestimmten Häufigkeit vorkommen. Eine der möglichen Konfigurationen wird die für die Reaktion günstige Konfiguration darstellen. Mit Hilfe des *Boëseken*'schen Borsäureprinzips konnte bei verwandten Verbindungen⁷⁾ Einblick in das Gleichgewicht



erhalten werden. Theoretisch drückt sich dies aus, indem ein sterisches Inkrement eingeführt wird als Teilfunktion des kritischen Inkrements, wie *Marcelin* die Energiedifferenz zwischen normaler und aktiver Molekel nennt.

¹⁾ Bioch. Z. **51**, 502 (1913).

³⁾ B. **56**, 2411 (1923).

²⁾ Z. angew. Ch. **39**, 1143, 1240 (1926).

⁴⁾ A. **475**, 134 (1929).

⁵⁾ Z. physikal. Ch. **113**, 337 (1924).

⁶⁾ Gegen eine freie *Rotation* und für eine *Oszillation* sprechen eine Reihe von Beobachtungen, siehe *L. Ebert* in Dipolmoment und Chemische Struktur, Leipziger Vorträge 1929, S. 73.

⁷⁾ Vorausgesetzt wird, dass bei verwandten Verbindungen die Konstanten der Gleichgewichte der Diole mit Borsäure nicht sehr verschieden sind.

Alle diese Arbeiten geben durch ihre Annahmen zu verstehen, dass der klassischen statischen Stereochemie ausschliesslich ordnender systematischer Wert zukommt, dass ihr also ein wichtiges Element fehlt, um sie als geeignetes vergleichendes System in einer dynamischen Stereochemie zu benützen.

Die bleibende Tragik im Problem von Konstitution und Wirkung scheint mir am klarsten in einer Arbeit von *R. Kuhn*¹⁾ „Über die Polarität von Substituenten am Benzolkern“ ausgesprochen zu sein. Diese Arbeit wurde unternommen, um den Einfluss der Substituenten auf die Dissoziationskonstante ionisierender Derivate des Benzols zu erfassen. Die Funktion, nach der sich die Konstitutionsänderungen auswirken sollten, hatte *Flürscheim* angegeben. Sie konnte in keiner Weise als anwendbar erwiesen werden. Das Resultat formuliert *Kuhn* in folgender Feststellung:

„Wenn man erkennt, wie vielfach bedingt der zahlenmässige Ausdruck einer Erscheinung ist, und der Versuch fehlgeschlagen hat, sie durch Überlagerung charakteristischer und konstanter Einzelwerte zu deuten, muss man sich fragen, ob die versuchte Zerlegung überhaupt von Wert ist.“

„Der eine wird weiterhin am Postulate der charakteristischen und konstanten Einzelwerte festhalten und behaupten, dass nur die Art, in der die Superposition versucht wurde, unzutreffend war. Der andere wird auf eine Zerlegung von vorneherein verzichten, die Molekel als Ganzes betrachten und als ‚Eigenwertproblem‘ zu behandeln versuchen.“

„Der erstere wird zu immer komplizierteren Funktionen gelangen und Gefahr laufen, dass die Einzelwerte, die er durch seine Funktionen verknüpft, zu reinen Rechengrössen herabsinken, denen der anfangs unterlegte physikalische Sinn verloren geht. Es ist möglich, dass er dabei zu denselben Ergebnissen geführt wird, zu denen der andere unter Vermeidung von Postulaten gelangt.“

Für das ganze Problem der dynamischen Stereochemie entscheidend sind nach meiner Ansicht die Einsichten, die *F. Ebel* und *E. Bretscher*²⁾ bei ihren Untersuchungen über die Bindungsfestigkeiten gewinnen. Die Unterschiede, die zwischen den wirksamen Bindungsfestigkeiten bzw. Trennungsarbeiten und den von *Fajans*³⁾ errechneten Trennungsarbeiten bestehen, führen *Ebel* und *Bretscher* zu der Hypothese, dass in der Molekel eine periodische Verschiebung, ein Hin- und Herfluten der inneren Energie von Bindung zu Bindung stattfindet, oder, wie *C. N. Hinshelwood*⁴⁾ zur Erklärung der Aktivierungsenergie monomolekularer Reaktionen es ausspricht, eine entferntere

¹⁾ *R. Kuhn* und *A. Wassermann*, *Helv.* **9**, 3 (1928).

²⁾ *F. Ebel* und *E. Bretscher*, *Helv.* **12**, 443, 450 (1929).

³⁾ *B.* **53**, 643 (1920).

⁴⁾ *C. N. Hinshelwood*, *Reaktionskinetik gasförmiger Systeme*. Leipzig 1928.

Bindung vermag durch die Molekel hindurch Energie zu liefern an eine Reaktionsstelle.

Qualitative Beobachtungen über Wirkungen, die sich durch $-C-C$ -Ketten fortpflanzen, liegen eine ganze Reihe vor¹⁾, so dass nichts Befremdliches in dieser Annahme von *Ebel* und von *Hinshelwood* liegt. Neu ist die Erklärung dieser Übertragungen — die ja das Hauptproblem der dynamischen Stereochemie berühren — durch einen in der Molekel sich vollziehenden periodischen Wechsel der Energie-Akkumulation. In welcher Weise solche Energiewanderungen periodisch in der Molekel zustande kommen, lässt sich aus dem Wesen der homöopolaren Bindung verstehen, wie sie auf Grund der Wellenmechanik durch *London*²⁾ aufgefasst wird.

Die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Atomen, die voneinander den Abstand a haben, setzt sich zusammen aus

$$W(a) = A(a) \pm \alpha(a)$$

wo $A(a)$ die *Coulomb'sche* Wechselwirkung der Atome und $\alpha(a)$ hingegen einen quantenmechanischen Resonanzeffekt angibt. Wirkt ein drittes Atom auf die beiden in einer Molekel vereinigten Atome, so³⁾ „zeigen die Resonanzglieder ein kompliziertes Wechselspiel, das man als eine Art Influenz der Resonanzkräfte bezeichnen kann: Das Heranbringen des dritten Atoms beeinflusst die Kräfte, die zwischen den Atomen des Moleküls bestehen und zwar kann man folgendes aus den angegebenen Formeln herauslesen. Durch das Heranbringen des Atoms werden die innermolekularen Bindungskräfte, sofern sie auf Resonanz beruhen, herabgesetzt.“

In ganz analoger Weise darf man auch innerhalb einer Molekel eine dauernde gegenseitige Beeinflussung der verschiedenen Bindungen annehmen. Die Energieübertragung zwischen zwei Molekeln lässt sich, wie *Haber*⁴⁾ bemerkt, vergleichen mit der Art, wie ein schwingendes Pendel Energie an ein ruhendes abgibt. Innerhalb einer Molekel führt dieser Vorgang zu einer periodischen Erscheinung, die man in gleicher Weise zwischen zwei Pendeln als Schwebung beobachten kann, und die dem entsprechen dürfte, was *Ebel* unter dem Vorgang der Energieflutung versteht.

Wir dürfen also vermuten, dass die Molekel in einem bestimmten Zeitintervall eine ganze Reihe von Zuständen verschiedener Energieverteilung durchläuft, die in der Art von Schwebungen sich periodisch wiederholen und verbunden sind mit wechselnder Lockerungen und Verfestigungen der verschiedenen Bindungen. Es liegt nahe, in

¹⁾ *Vorländer*, B. **52**, 263 (1919); *E. Weitz*, Z. El. Ch. **34**, 538 (1928); *N. Bjerrum*, Z. physikal. Ch. **106**, 237 (1923); *K. L. Wolf*, Z. physikal. Ch. [B] **6**, 174 (1929); *Wittig*, B. **63**, 943 (1930).

²⁾ Quantentheorie und Chemie, Leipziger Vorträge 1928, S. 58.

³⁾ Aus *London*, Z. El. Ch. **35**, 552 (1929).

⁴⁾ Z. El. Ch. **35**, 534 (1929).

diesen Vorstellungen den Schlüssel zum Verständnis der dynamisch stereochemischen Probleme zu suchen, d. h. zu vermuten, dass die verschiedenartige Wirkung der gleichen chemischen Gruppe in verschiedenen Molekeln diesen inneren Zusammenhängen entspricht.

Zum Ausgangspunkt zurückkehrend, lässt sich nach allem sagen, dass wir nicht hoffen dürfen, eine stereochemische Strukturformel zu erhalten mit wohl definierten räumlichen Winkeln und Abständen, oder, anders ausgedrückt, der Versuch, aus der affinen Geometrie als beschreibende Grundlage der Stereochemie eine metrische Geometrie zu erhalten, muss aufgegeben werden.

Die erwähnten Überlegungen tun dar, dass diese in Frage kommenden Bestimmungsstücke in ihren Werten variieren, und zwar in einer charakteristischen Weise; mit anderen Worten: die Eigenart der chemischen Wirkung kann nicht nur aus der Angabe der stofflichen Zusammensetzung und einer nur räumlichen Gestalt erschlossen werden, sondern wir haben eine andere Eigenschaft der Molekel hinzuzunehmen, für deren analytische Erfassung uns bisher die Mittel fehlten, die aber durch ihren Charakter die chemische Wirkung zu bedingen scheint, und die wir in einer raum-zeitlichen¹⁾ Gestalt der Molekel sehen möchten.

Die klassischen Strukturformeln haben also, indem sie die räumlichen Verhältnisse der Molekel, wie sie die metrische Geometrie verlangt, unberücksichtigt liessen, etwas Richtiges getroffen, d. h. sie führen dazu, dass man versucht, für die Schaffung von Strukturbildern, durch deren geometrischen Vergleich Anhaltspunkte für die Wirkung chemischer Stoffe erhalten werden sollen, eine allgemeinere Geometrie zu definieren. Eine solche Geometrie sollte es ermöglichen, in einsichtiger Weise die durch die zeitlichen Energieschwankungen auseinander entstehenden Formen der Molekel doch nur zu einem geometrischen Gebilde zusammenzufassen.

Voraussetzung für jede Art von Strukturbeschreibung ist die Annahme von kontinuierlichen Raum-Zeitfunktionen; nur wo die Verwendung solcher Funktionen möglich ist, können wir überhaupt von Strukturen sprechen.

Muss nun, wie im Falle der Stereochemie, die Struktur durch Zusammenfassung vieler Einzelaussagen — gegeben durch die innere Beweglichkeit der Molekel — erhalten werden, so würde man in der klassischen Theorie ganz im Sinne der klassischen Physik die auf diese Weise erhaltene Struktur auffassen als eine kollektive Zusammenfassung der Einzelaussagen über das Geschehen an jeder Raumstelle in jedem Zeitpunkt.

¹⁾ A. v. Weinberg charakterisiert diese Tatsache in seiner Studie „Kinetische Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen“, Braunschweig (1914), mit den Worten „War man auch von der Ebene zum Raum fortgeschritten, so fehlte doch der Raumformel die Bewegung.“

Auf das Irrtümliche einer solchen Auffassung weist *E. Schrödinger*¹⁾ in seiner Arbeit: „Die Erfassung der Quantengesetze durch kontinuierliche Funktionen“ hin.

Als die gegebene Methode, um Aussagen über den Zustand oder das Verhalten einer Molekel oder eines Systems zu gewinnen, kann man die Gestaltanalyse betrachten, in der bestimmte Gestalteeigenschaften der kontinuierlichen Raum-Zeitfunktionen benützt werden.

Am Beispiel eines Lichtwellenzuges zeigt *Schrödinger*, dass die Frage, ob dieser Wellenzug in einem bestimmten Punkte eine photochemische Wirkung ausüben wird, lediglich von der Gestalt des Wellenzugs abhängt, die durch geeignete mathematische Methoden — *Fourier*sche Darstellung der Wellenfunktion — oder experimentelle Zerlegung durch ein Gitter, bestimmt werden kann. D. h. allgemein: eine Gestalteeigenschaft wird erst erkennbar, indem die ursprüngliche Kurve mit Hilfe von Testfunktionen transformiert wird in eine Kurve, welche dann gewisse Gestaltselemente der ursprünglichen Kurve kollektiv zusammenfasst, und zwar in dem Sinne, dass jetzt jedes einzelne Gestalt-element nicht der unendlich nahen Umgebung eines Punktes der ursprünglichen Kurve entspricht, sondern dem Gesamtverlauf der ursprünglichen Kurve. „Jede Ordinate der transformierten Kurve misst, so kann man sagen, den Anteil, den eine von den Testfunktionen zur Gestalt der ursprünglichen Kurve beisteuert.“

Übertragen wir diese Methode der Gestaltanalyse auf die Strukturformeln der chemischen Molekel. Wir haben sehen müssen, dass es ein vergebliches Unterfangen ist, das Gestalt-element der starren Strukturformel, den Valenzstrich, als direktes Zeichen für Richtung und Abstand zu deuten, dass es aber auch nicht angeht, ihn als einen Mittelwert aufzufassen. Die chemische Bindung steht, wie durch verschiedene Autoren wahrscheinlich gemacht worden ist, in periodischem Energieaustausch mit allen anderen Bindungen der Molekel, es ist also die Gestalt der Valenz durch die Ganzheit der Molekel bedingt.

Halten wir notwendigerweise zur Beschreibung an einem starren Strukturbild in der uns anschaulich gegebenen Geometrie²⁾ fest, so stellt im Sinne der Gestaltanalyse der Valenzstrich schon eine transformierte Kurve dar, an dessen Aufbau die gesamten anderen Bindungen beteiligt sind, und zwar sind in ihm diese Beteiligungen im Sinne der Gestaltanalyse kollektiv zusammengefasst. Nur bei einer solchen Interpretation der Strukturformeln scheinen mir die heutigen Erfahrungen gebührend berücksichtigt. Die Analyse des Valenzstriches würde demnach nicht die Feststellung von Länge und Richtung anzustreben haben, sondern sie hätte eine Gestaltsanalyse zu sein. Den Beitrag, den die experimentierende Chemie zu dieser Analyse zu liefern hätte — eine

¹⁾ Naturwiss. 17, 486 (1928); s. a. W. Köhler, Die physischen Gestalten, Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn, 1920.

²⁾ Siehe hierüber W. Köhler, Naturwiss. 17, 395 (1929).

vollständige theoretische Analyse wird nur von der Physik zu erwarten sein — wäre die Feststellung, welchen Anteil an der Gestalt einer Valenz besitzen andere Teile der Molekel.

Nimmt man die Intensität dieses Anteils als Mass, so könnte man, um ein „Strukturbild“ zu erhalten, den reziproken Wert der Intensität als „chemischen Abstand“ definieren und in die gewöhnliche Strukturformel von Bindung zu Bindung eintragen, ohne aber daran räumliche Vorstellungen knüpfen zu dürfen.

Die experimentelle Bestimmung dieses „chemischen Abstands“ stösst auf Schwierigkeiten. Die gewöhnlichen Valenzäusserungen, die wir nennen können, z. B. die Reaktionsgeschwindigkeiten, entsprechen stets der zusammengesetzten Valenz, geben also keinen Aufschluss über die einzelnen Einflüsse anderer Molekelbestandteile auf diese Valenz. Vergleiche gleicher Valenzen in verschiedenen Molekeln können nicht zu genauen Messungen benützt werden, da stets unkontrollierbare Voraussetzungen angenommen werden müssen¹⁾.

Eine Methode hingegen, die geeignet ist, um eine derartige Analyse der Valenz vorzunehmen, scheint in der asymmetrischen Synthese vorhanden zu sein, deren Theorie und Anwendung im folgenden II. Teil Gegenstand einer Untersuchung ist.

Die durch eine Valenzanalyse für das Problem der Strukturbeschreibung gewonnenen Ansätze sind für das eigentliche Problem der dynamischen Stereochemie, das der Strukturvergleichung, auszuwerten. Es bleibt zu untersuchen, welche „chemischen Abstände“ bei physikalischen und chemischen Transformationen invariant bleiben.

II. Teil: Über die Theorie der asymmetrischen Synthese und die Abhängigkeit der chemischen Struktur vom Aggregatzustand.

Der Begriff der asymmetrischen Synthese²⁾ ist von *Emil Fischer*³⁾ aufgestellt worden und wurde von *Marckwald*⁴⁾, dem die erste experimentelle Durchführung einer solchen Synthese gelang, mit folgenden Worten präzis gefasst: „Asymmetrische Synthesen sind solche, welche aus symmetrisch konstituierten Verbindungen unter intermediärer Benützung optisch aktiver Stoffe, aber unter Vermeidung jedes analytischen Vorganges optisch aktive Substanzen erzeugen.“

Es sind dann besonders durch *Al. Mc. Kenzie* einige im Mechanismus durchsichtige asymmetrische Synthesen ausgeführt worden⁵⁾, und auch

¹⁾ Siehe *P. Hermans*, loc. cit. S. 343.

²⁾ Wir müssen eine totale asymmetrische Synthese, bei der das gesamte chemische Ausgangsmaterial symmetrisch ist, unterscheiden von einer induzierenden asymmetrischen Synthese, die Gegenstand vorliegender Arbeit ist. Über die totale asymmetrische Synthese siehe *W. Kuhn* und *E. Braun*, *Naturwiss.* **17**, 227 (1929); *A. Cotton*, *C. r.* **189**, 1211 (1930); früher siehe *Byk*, *Naturwiss.* **13**, 17 (1925).

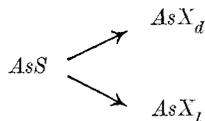
³⁾ *B.* **27**, 3230 (1894).

⁴⁾ *B.* **37**, 349, 1368 (1904).

⁵⁾ *Soc.* **85**, 1249 (1904); **87**, 1373 (1905); **89**, 365 (1906); *Al. Mc. Kenzie* und *Wren*, *Soc.* **89**, 688 (1906); **89**, 365 (1906); *Al. Mc. Kenzie* und *H. A. Müller*, *Soc.* **95**, 544 (1904).

in anderer Hinsicht die von asymmetrischen Molekeln ausgehenden Wirkungen experimentell gestaltet worden¹⁾.

Die Kinetik der asymmetrischen Synthese hat *Fajans*²⁾ gegeben. Ist *As* der optisch aktive Hilfsstoff, *S* der symmetrische Ausgangsstoff und *X_a* und *X_l* die daraus entstehenden optisch aktiven Substanzen, so laufen bei einer asymmetrischen Synthese nebeneinander die Reaktionen



und zwar mit verschiedenen Geschwindigkeiten, so dass die beiden Isomeren *X_a* und *X_l* in ungleichen Mengen entstehen.

Zu erklären bleibt nur noch, warum die Geschwindigkeiten der beiden Reaktionen verschieden gross sind, da ja doch die Ausgangsstoffe für jede Reaktion völlig strukturgleich sind³⁾. Diese Wirkung des Endproduktes einer nicht umkehrbaren Reaktion auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu verstehen, erlauben erst die Vorstellungen, die *London*⁴⁾ über den Aktivierungsvorgang entwickelt hat. Hiernach ist es ohne weiteres einzusehen, wie in den beiden isomeren Systemen, die durch Annäherung eines Atoms an *AsS* entstanden sind, die Aktivierung, d. h. die Zufuhr von Energie, die nötig ist zur Einebnung der Schwelle, eine verschiedene ist, da die Resonanz der beiden Kombinationen *X_a* und *X_l* mit dem übrigen asymmetrischen Teil der Molekel eine völlig verschiedene sein wird. Dadurch wird in dem einen Falle die Potentialschwelle häufiger überschritten und die primäre Abstossung in eine Anziehung übergehen. Nur durch einen solchen Mechanismus ist überhaupt die asymmetrische Synthese verständlich, bei der aus gleichen Ausgangsbedingungen mit verschiedener Reaktionsgeschwindigkeit verschiedene Produkte entstehen.

Auf der anderen Seite bietet die asymmetrische Synthese die Möglichkeit, das Problem der inneren Resonanz experimentell anzugreifen, da in einer Synthese stets zwei Vorgänge mit verschiedenen Geschwindigkeiten — deren Differenz durch die optische Aktivität des isolierten Endproduktes gemessen wird — sich abspielen, und wo die Verschiedenheit eindeutig einer definierten Stelle in der Molekel, d. i. der vorhan-

¹⁾ Soc. **107**, 440 (1915); *Mc. Kenzie* und *Walker*, Soc. **121**, 349 (1922); *Mc. Kenzie*, *Penderleith* und *Walther*, Soc. **123**, 2875 (1923); *Mc. Kenzie*, *Roger* und *Wills*, Soc. **59**, 779 (1926); *Mc. Kenzie* und *Mills*, B. **62**, 284 (1929); *Mc. Kenzie* und *Deimler*, B. **60**, 220 (1927); *Roger* und *Mc. Kenzie*, B. **62**, 272 (1929); *Mc. Kenzie* und *Mitchell*, Bioch. Z. **208**, 456, 471 (1929).

²⁾ Z. physikal. Ch. **73**, 69 (1910).

³⁾ Über die Theorie der asymmetrischen Induktion siehe *E. Erlenmerger jun.*, Bioch. Z. **97**, 198, 262 (1919); *H. Erlenmeyer*, Diss. Berlin 1922; *Lowry*, Nature **113**, 565 (1924); *Al. Mc. Kenzie* und *Mitchell*, Bioch. Z. **208**, 456, 471 (1929).

⁴⁾ Z. El. Ch. **35**, 552 (1929).

denen asymmetrischen Gruppe, zugewiesen werden kann. Es sollte auf diesem Wege also möglich sein, festzustellen, mit welcher Intensität dieser Einfluss auf ein entstehendes asymmetrisches Kohlenstoffatom wirksam ist. Die gefundene Aktivität des isolierten, also vom Stoff *A*s befreiten, Endproduktes ist als Mass dieser Wirkung zu nehmen und würde in ihrem reziproken Wert den chemischen Abstand angeben, den in dieser Molekel das Asymmetriezentrum von der während der asymmetrischen Synthese in Reaktion getretenen Bindung besitzt.

Allgemein ist ja das Problem der Wirkung schon an zahlreichen Konstanten untersucht worden, nur werden hierbei immer die Reaktionswerte von verschiedenen Molekeln genommen unter der Voraussetzung, dass bei geringfügigen Änderungen in der Konstitution die Änderung der Wirkung ganz nur von der neuentstandenen Gruppe in der Molekel bestritten wird und die anderen Teile identisch die gleichen geblieben sind¹⁾. Nach allen Erfahrungen der dynamischen Stereochemie trifft diese Voraussetzung aber nicht zu²⁾.

Bevor diese Frage der dynamischen Stereochemie nach der Invarianz der Struktur gegenüber gewissen chemischen Eingriffen (Transformationen) experimentell angegriffen wird, scheint es von Wichtigkeit, einmal zuerst festzustellen: wie verhält sich die Struktur der Molekel gegenüber den physikalischen Eingriffen, insbesondere wieweit liegt Strukturidentität in den verschiedenen Aggregatzuständen vor?

Wohl reichen die Energiedifferenzen zwischen zwei Phasen nicht aus, um eine neue Bindung zu betätigen, aber die Frage, ob die Energiebewegung innerhalb der Molekel, ein, wie der vorstehende erste Teil der Arbeit zu zeigen versuchte, für das chemische Verhalten wichtiges Merkmal, in allen Phasen die gleiche ist, wird hierdurch noch nicht berührt.

Die Frage, ob im Sinne einer dynamischen Stereochemie die Ergebnisse, gewonnen aus der Molekel im Krystallgitter, zu übertragen sind auf die amorphe Molekel, diese Frage unter Benützung von asymmetrischen Synthesen anzugreifen, ergab sich somit als eine der ersten Aufgaben.

Zu diesem Zwecke musste ein System gefunden werden, bei dem sich die asymmetrische Synthese, sowohl an der amorphen Molekel in der Lösung, als auch topochemisch³⁾ im Krystallgitter durchführen liess. Es gelingt diese Synthese von zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen in beiden Phasen durch Addition von Brom an Zimtsäure. Diese Reaktion, die zum Zimtsäure-dibromid führt, gelingt ohne

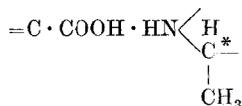
¹⁾ P. H. Hermans, Z. physikal. Ch. 113, 343 (1924).

²⁾ Siehe z. B. die Unterschiede des Methyl- und Äthyl-camphan-ketons, H. Rupp und E. Kopp, A. 440, 215 (1924).

³⁾ Über den Begriff der Topochemie siehe V. Kohlshütter, Z. El. Ch. 29, 30 (1923).

weiteres in Lösungen und auch topochemisch durch Einwirkung von Bromdämpfen auf Krystalle von Zimtsäure¹⁾.

Schwieriger war es, eine gegen Brom indifferente, optisch aktive Substanz zu finden, die sich mit Zimtsäure verbinden liess. Die ersten Versuche wurden mit d- α -Pipicolin angestellt. Aus zimtsaurem d- α -Pipicolin wurde einmal in einem indifferenten Lösungsmittel, als welches Chloroform diente, und das anderemal topochemisch im Krystallgitter das dibrom-zimtsaure d- α -Pipicolin gewonnen. Beide Synthesen gingen sauber und ohne Schwierigkeiten, nur erwies sich nach dem Abtrennen des d- α -Pipicolins das gereinigte entstandene Zimtsäuredibromid als optisch inaktiv. Mit anderen Worten, der durch die Methylgruppe im d- α -Pipicolin bedingten Asymmetrie des Piperidinkerns gelingt es nicht, ihren Einfluss durch die Bindungen



hindurch geltend zu machen.

d- α -Pipicolinsäure gibt mit Zimtsäure kein Salz.

Nach einigem Suchen gelang es schliesslich, im d-Cinchotin, dem hydrierten d-Cinchonin, eine Substanz zu finden, die als Salz gegen Brom in Chloroformlösung widerstandsfähig ist und auch in fester Form in Bromdämpfen von nicht zu hohen Partialdrucken nicht zerstört wird.

Bei diesen Versuchen mit zimtsaurem d-Cinchotin gelang es, die Synthese asymmetrisch durchzuführen, sowohl in Lösung als auch im Krystall.

Das vom Cinchotin befreite Zimtsäuredibromid erwies sich als optisch aktiv²⁾. Dass die Befreiung eine vollständige war, wurde mit Hilfe des sehr empfindlichen Kalium-Wismutjodid-Reagenz festgestellt.

Die optische Untersuchung ergab, dass die Präparate aus dem Krystallversuch bestanden:

1. zu 51,3% aus d-Zimtsäuredibromid
2. „ 51,9% „ „
3. „ 51,4% „ „

Die Präparate aus dem Versuch in der Lösung bestanden:

1. zu 58,3% aus d-Zimtsäuredibromid, ausgeführt bei 20°
2. „ 57,8% „ „ „ „ 20°
3. „ 58,2% „ „ „ „ 0°

Mit anderen Worten, die Übertragung der Asymmetrie vom d-Cinchotin auf die entstehenden asymmetrischen Kohlenstoffatome des Zimtsäuredibromids gelingt in der amorphen Molekel, d. i. in Lösung,

¹⁾ *Sudborough* und *Thompson*, Soc. **83**, 669 (1903).

²⁾ Herrn Prof. Dr. *Rupe* sei auch an dieser Stelle für die freundliche Erlaubnis, seinen Polarisations-Apparat zu benutzen, herzlichst gedankt, desgleichen Fräulein Dr. *Schärer* für die Ausführung der optischen Untersuchungen in dieser Arbeit.

wirksamer als in der im Krystallverband befindlichen Molekel. Daraus folgt, dass die beiden Molekel nicht strukturidentisch sind, sondern im Sinne der im vorangegangenen I. Teil der Arbeit entwickelten Stereochemie verschiedene Gestalten besitzen. Versuche, die bei 0° vorgenommen wurden, ergaben im wesentlichen die gleichen Ergebnisse wie Versuche bei 20°.

Ein zweites System, an dem die Synthese asymmetrisch vollzogen werden konnte, wurde im zimtsauren Glucamin gefunden. Die Synthese im krystallisierten Zustand vollzog sich glatt, hingegen konnte kein indifferentes Lösungsmittel gefunden werden, in dem die Synthese sich hätte ausführen lassen. In Wasser besteht wegen der Dissoziation des Salzes keine Gewissheit, inwieweit die Molekel als Ganzes von der Synthese betroffen wird. Dafür konnte aus wässriger Lösung an Tierkohle zimtsaures Glucamin adsorbiert werden und die Bromierung vorwiegend an den adsorbierten Molekeln vollzogen werden.

Das vom Glucamin befreite, gereinigte Zimtsäure-dibromid besteht im

Krystallversuch	zu 51,1%	aus d-Zimtsäure-dibromid
Adsorptionsversuch	„ 54,2% „	„

Auch hier ergibt sich ein Unterschied in der Gestalt der Verbindung in den beiden verschiedenen Systemen. Jedenfalls zeigen die Versuche, dass die Fähigkeit zur asymmetrischen Induktion abhängig ist von der morphologischen Struktur des Systems.

Während den in der Natur vorhandenen Systemen augenscheinlich das Vermögen zukommt, zu hundert Prozent die Asymmetrie zu übertragen, gelingt die Übertragung in den bisherigen Laboratoriumsbeispielen nur zu wenigen Prozenten. Ob dies in der Wahl der Stoffe liegt oder in der morphologischen Unzulänglichkeit der Systeme, ist dabei noch unentschieden.

Die hier mitgeteilten Versuche sind erste orientierende Ansätze, um die Strukturen chemischer Verbindungen auf Grund der entwickelten stereochemischen Hypothesen kennen zu lernen und sodann die Abhängigkeit dieser Strukturen von morphologischen wie auch von chemischen Eingriffen zu studieren.

Experimenteller Teil.

Herstellung von zimtsaurem d- α -Pipecolin.

α -Pipecolin wurde aus α -Picolin „Kahlbaum“ durch Reduktion nach den Angaben von *Ladenburg*¹⁾ gewonnen. Die Spaltung in die beiden optischen Komponenten lässt sich glatt nach *W. Marckwald*²⁾ mit Hilfe von d-Weinsäure vollziehen.

¹⁾ A. **247**, 62 (1888); B. **17**, 388 (1883); **18**, 47 (1885).

²⁾ B. **29**, 43 (1896); s. *Ladenburg*, B. **26**, 854 (1893); **27**, 853 (1894).

Das aus dem Bitartrat gewonnene und durch Destillation gereinigte d- α -Pipicolin hatte den Sdp. 119° und ergab im Polarisationsapparat:

$$0,5 \text{ dm-Rohr; } \alpha_D = + 14,7^\circ; \text{ daraus } [\alpha]_D^{20} = \frac{14,7}{0,5 \times 0,86} = + 34,18^\circ$$

Zur Herstellung des zimtsauren Salzes wurde aus Wasser umkrystallisierte Zimtsäure¹⁾ vom Smp. 133° benützt.

Zur Bereitung wurden 20 g d- α -Pipicolin (1 Mol = 99,1 g) mit wenig Wasser verdünnt und im ganzen 30 g Zimtsäure (1 Mol = 148,06 g) portionsweise eingetragen. Die Lösung wurde auf dem Wasserbade bei 70—80° eingeeengt. Verjagt man alles Wasser, so verbleibt eine nicht zum Erstarren zu bringende zähe Masse. Unterbricht man jedoch zu einem Zeitpunkt, wo die Masse noch eine nicht zu hohe Viskosität besitzt und kühlt unter Rühren mit einem Glasstab ab, durch Aufstellen auf Eis, so erstarrt ziemlich plötzlich die ganze Masse zu kleinsten Krystallen. Die noch etwas salbige Konsistenz wird behoben durch Aufstreichen auf einen Porzellanteller und Stehenlassen im Exsikkator über Calciumchlorid. Ohne weitere Reinigungsversuche zeigte das erhaltene Pulver einen unkorrigierten Schmelzpunkt von 96°.

Zur Bromierung der krystallinen Phase wurden 6 g Substanz auf einem Uhrglas ausgebreitet und in einen Exsikkator mit Schwefelsäure gelegt. Durch den Exsikkator wurde mit Bromdämpfen beladene Luft gesogen, die aus einer Waschflasche, in der Brom unter Wasser sich befand, kam, und zuvor in einer zwischengeschalteten Waschflasche mit Schwefelsäure und in einem mit Marmorstücken gefüllten Trockenturm gereinigt wurde.

Das bromierte, leicht gelblich gefärbte, feste Produkt wurde zur Entfernung von überschüssigem Brom 24 Stunden im Vakuum gehalten. Die Spaltung des Salzes wurde durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure in Gegenwart von Äther vorgenommen. Das in Freiheit gesetzte Zimtsäure-dibromid wird aus der getrockneten ätherischen Lösung durch Verjagen des Äthers gewonnen und aus Chloroform mehrere Male umkrystallisiert. Die weissen Krystalle zeigten den Zersetzungspunkt des Zimtsäure-dibromids von 198°.

0,6 g Substanz zu 12 cm³ in absolutem Alkohol gelöst, ergab keinerlei Drehvermögen.

In analoger Weise wurden 6 g zimtsaures d- α -Pipicolin in Chloroformlösung mit 4 g Brom, in Chloroform gelöst, versetzt. Nach der Entfernung des Chloroforms im Vakuum wurde der Rückstand wie oben aufgearbeitet. Auch hier konnte an dem gereinigten Zimtsäure-dibromid in alkoholischer Lösung keine optische Aktivität festgestellt werden.

¹⁾ von der A.-G. vorm. B. Siegfried, Zofingen.

Herstellung der d- α -Pipicolinsäure.

Die Herstellung wurde nach den Vorschriften von *F. Mende*¹⁾ unternommen. Es resultierte eine d- α -Pipicolinsäure vom Smp. 264⁰.

0,6 g zu 12 cm³ Wasser im 1 dm-Rohr = $\alpha_D = + 1,6^0$, also $[\alpha]_D^{20} = + 32^0$

Die Säure liess sich nicht mit Zimtsäure zu einem Salz vereinigen. Aus den Lösungen krystallisierten die beiden Säuren stets getrennt.

Herstellung von zimtsaurem d-Cinchotin.

d-Cinchotin, das in der Vinylseitenkette hydrierte d-Cinchonin, konnte aus diesem durch milde katalytische Hydrierung in guter Ausbeute erhalten werden. Als Katalysator diente der von *H. Rupe*²⁾ beschriebene Nickelkatalysator³⁾. Die freie Base d-Cinchotin wurde aus Benzol umkrystallisiert und bekam so den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt von 268⁰.

Das zimtsaure Salz erhält man aus einer absolut alkoholischen Lösung der Komponenten (1 Mol Cinchotin = 296,2 g; 1 Mol Zimtsäure = 148 g) durch vorsichtiges Einengen im Vakuum. Das fein krystallisierte Produkt hat den Smp. 195⁰.

Bei der Bromierung der Krystalle darf der Partialdruck des Broms nicht zu gross sein, da sich sonst erhebliche Mengen Brom auf der Substanz kondensieren und der Eingriff weiter geht als erwünscht. Um den Partialdruck zu regulieren, wurde die in den Exsikkator eintretende Luft in einem Zylinder mit Bromdämpfen beladen. Die Öffnung des in den geschlossenen Zylinder eintauchenden Einleitungsrohres hatte von der Öffnung des Ableitungsrohres einen veränderlichen Abstand, so dass die durchtretende Luft je nach Belieben auf 1 cm oder 40 cm mit der bromdampfgesättigten Atmosphäre des Zylinders in Berührung blieb. Die Bromierung wurde so geführt, dass die Substanz sich nur leicht gelb verfärbt. An einzelnen kleinen Krystallen kann es dabei zu einer leichten Verschmierung kommen. Die Bromierungsdauer betrug zwei Tage für 7 g Substanz.

In einer anderen Versuchsanordnung wurde das zimtsaure d-Cinchotin mit einem Überschuss von Calciumcarbonat-Pulver gemischt und unter dauerndem Umrühren in einem Exsikkator Bromdämpfen ausgesetzt.

Zur Aufarbeitung wurde in der ersten Versuchsanordnung das Salz direkt, in der zweiten Anordnung der nach der Extraktion mit

¹⁾ B. **29**, 2887 (1896); s. a. *H. Weidel*, B. **12**, 1992 (1879); *Ladenburg*, B. **24**, 640 (1891).

²⁾ *Helv.* **1**, 452 (1918).

³⁾ Herrn Prof. Dr. *Rupe* und Herrn *K. Engel* sei auch an dieser Stelle gedankt für die Unterstützung, die sie mir bereitwilligst bei der Herstellung des Cinchotins zuteil werden liessen.

Alkohol und nach dem Verjagen des Alkohols verbleibende Rückstand mit verdünnter Salzsäure zerlegt und gleichzeitig das Zimtsäure-dibromid mit Äther aufgenommen.

Die nach dem Verjagen des Äthers verbleibenden Rückstände waren etwas rötlich gefärbt und gaben auch an Chloroform einen rot färbenden Stoff ab. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Chloroform konnten aber stets reine, weisse Produkte von Zimtsäure-dibromid erhalten werden. Um sicher zu sein, dass keinerlei Spuren von Cinchotin in den Präparaten enthalten sind, wurde stets eine Lösung in verdünntem Alkohol mit Kaliumwismutjodid geprüft, wobei bei keinem der Zimtsäuredibromid-Präparate sich ein Hinweis für die Anwesenheit von Cinchotin finden liess. In Kontrollversuchen war festgestellt worden, dass mit diesem Reagenz unter den vorliegenden Bedingungen noch 0,0002 g Cinchotin in 100 cm³ sicher nachgewiesen werden können, also eine Menge, die keinerlei Einfluss auf die optischen Messungen ausüben kann.

Die Präparate wurden in absolutem Alkohol gelöst (je 0,6 g auf 12 cm³) auf ihr Drehungsvermögen im 1 dm Rohr untersucht.

Tabelle I.

Ver- such	α_D^{20}	Gesamt- konzentration = C	$[\alpha]_D^{20}$	Konzentration ¹⁾ an optisch aktivem Zimtsäure- dibromid = C'	% Gehalt des Präparates an aktivem Zimtsäure- dibromid
1	+0,09°	5	+1,8°	0,13	51,3%
2	+0,13°	5	+2,6°	0,19	51,9%
3	+0,10°	5	+2,0°	0,14	51,4%

Das gleiche Präparat von zimtsaurem d-Cinchotin wurde in Chloroformlösung bromiert. 7 g Substanz wurden in 250 cm³ Chloroform gelöst und dazu tropfenweise eine Lösung von 3 g Brom in 50 cm³ Chloroform gegeben. Hierbei darf sich kein Niederschlag bilden. Die klare Lösung wird nach 24 Stunden im Vakuum eingengt und der bromfreie Rückstand mit verdünnter Salzsäure in Gegenwart von Äther zerlegt. Das Zimtsäure-dibromid wurde durch Umkrystallisieren aus Chloroform gereinigt, mit Kaliumwismutjodid die Reinheit festgestellt und in absolutem Alkohol die optische Drehung der Substanz untersucht. Der gleiche Versuch wurde bei einer Temperatur des Lösungsmittels von 0° wiederholt (Tabelle II).

¹⁾ Errechnet nach der Formel $C' = \frac{100 \cdot \alpha}{[\alpha]l}$, wobei $[\alpha]$ zu +68° (siehe E. Erlenmeyer *jun.*, B. 39, 791 (1906)) angenommen wurde.

Tabelle II.

0,6 g Substanz in 12 cm³, im 1 dm-Rohr:

Ver- such	Tem- pera- tur	α_D^{20}	Gesamt- konzent- ration = C	$[\alpha]_D^{20}$	Konzentration an optisch- aktivem Zimtsäure- dibromid	% Gehalt des Präparates an aktivem Zimtsäure- dibromid
1	20°	+0,57°	5	+11,4°	0,83	58,3%
2	20°	+0,53°	5	+10,6°	0,78	57,8%
3	0°	+0,56°	5	+11,2°	0,82	58,2%

Bei allen Versuchen wurde aus der salzsauren Lösung durch Ammoniak unverändertes d-Cinchotin wiedergewonnen, das nach dem Umkrystallisieren aus Benzol, wie verlangt, bei 268° schmolz.

Versuche mit zimtsaurem Glucamin.

Glucamin wurde aus Traubenzucker (reinst, wasserfrei, *E. Merck*) gewonnen über Glucosoxim¹⁾ nach den Angaben von *M. Roux*²⁾. Eine wässrige Lösung nimmt Zimtsäure auf und scheidet beim vorsichtigen Einengen zimtsaures Glucamin ab. Das so erhaltene, fein krystallisierte Produkt wurde nach der beim zimtsauren d-Cinchotin zuerst beschriebenen Methode bromiert. Die Zerlegung des bromfreien Produktes wurde mit Oxalsäure vorgenommen und der Rückstand aus der ätherischen Lösung wieder mehrere Male aus Chloroform umkrystallisiert. Smp. 198°.

0,6 g Substanz in 12 cm³ im 1 dm-Rohr

$$\alpha_D^{20} = +0,08^\circ, \text{ also } [\alpha]_D^{20} = +1,6^\circ; C = 0,117$$

d. i. das Präparat enthält 51,1% d-Zimtsäure-dibromid.

Für die Versuche an Tierkohle wurden 3 g zimtsaures Glucamin in 100 cm³ Wasser mit 10 g Tierkohle (*Merck*) während drei Stunden geschüttelt, darauf 2 g Brom hinzugegeben und weitere zehn Stunden geschüttelt. Zur Aufarbeitung wurde in Gegenwart von verdünnter Oxalsäurelösung das ganze erschöpfend ausgeäthert und aus dem Äther in der angegebenen Weise das Zimtsäure-dibromid gewonnen und gereinigt. Smp. 198°.

0,6 g Substanz in 12 cm³ im 1 dm-Rohr

$$\alpha_D^{20} = +0,29^\circ, \text{ also } [\alpha]_{20}^D = +5,8^\circ C = 0,426$$

d. i. das Präparat enthält 54,2% d-Zimtsäure-dibromid.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.

¹⁾ *A. Wohl. B.* **26**, 730 (1893).

²⁾ *Ann. chim. [8]* **1**, 72 (1904).